

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS EN SISTEMAS ACUOSOS
UTILIZANDO PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN PET RECICLADO**

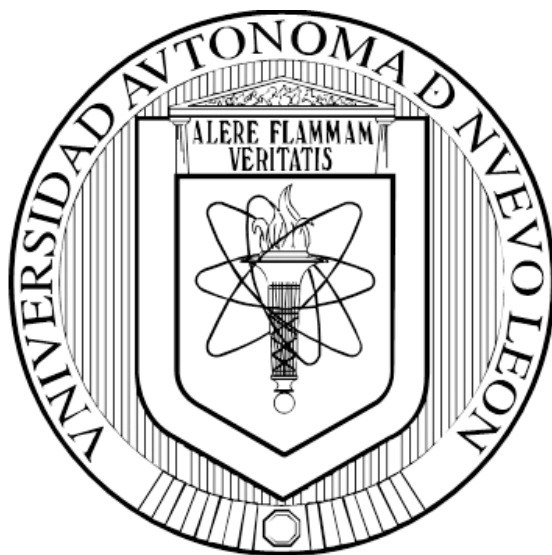
PRESENTADA POR

MAYRA ALICIA HERNÁNDEZ LÓPEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

DICIEMBRE, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de
degradación PET reciclado**

Presentada por

MAYRA ALICIA HERNÁNDEZ LÓPEZ

**Como requisito para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en
Química Analítica Ambiental**

Diciembre, 2015

Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de degradación de PET reciclado

Aprobación de la Tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez
Presidente

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Secretario

Dra. Susana Thelma López Cortina
Vocal

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez
Vocal

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Vocal

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado, FCQ

Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de degradación de PET reciclado

Dirección de la Tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez

Directora

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Co-directora

Dr. Bernabé Luis Rivas Quiroz

Director externo

Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de degradación de PET reciclado

Comité tutorial

Dra. Susana Thelma López Cortina

Dra. Isabel del Carmen Sáenz Tavera

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

RESUMEN

Mayra Alicia Hernández López

Fecha de graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de degradación PET reciclado

Número de páginas: 97

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con especialidad en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental, Polímeros.

Propósito y método de estudio: Se degradó Polietilentereftalato con etilenglicol, etilendiamina y etanolamina con el propósito de obtener compuestos con diferentes grupos funcionales, tales como hidroxilo, aminas, amidas o ésteres, para ser utilizarlos como agentes de extracción de iones metálicos, contaminantes presentes en disoluciones acuosas. Se realizó un diseño de experimentos 2^3 para establecer el efecto del agente nucleófilo, tiempo de degradación y catalizador utilizado. Los productos fueron caracterizados mediante IR, ^1H RMN, DSC, TGA y GPC. La evaluación de la remoción se realizó para los iones Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) y Cr(VI) en disolución acuosa analizando la concentración no retenida por EAA. Para ello se utilizó el método batch y se evaluó el efecto del pH, concentración inicial, temperatura y el tiempo de contacto. Se hicieron experimentos preliminares de retención en columna, a diferentes flujos. Después de la remoción se caracterizaron los productos obtenidos mediante IR, DSC y TGA, para tener indicios sobre el posible tipo de interacción existente entre los metales y los materiales. Finalmente se determinó la remoción en agua residual de una empresa de la localidad utilizando PET de botella degradado.

Conclusiones y contribuciones: Las técnicas de caracterización indicaron la degradación exitosa del PET, logrando 100% de degradación en menos de una hora por aminólisis, favorecida por el uso de acetato de zinc como catalizador. En los estudios de remoción, al analizar el efecto del tiempo, se determinó que los metales se retienen en el orden: Cu(II)>Ni(II)>Cd(II)>Pb(II)>Cr(VI). La remoción de los iones metálicos se favorece a pH mayor a 5, debido a que los grupos funcionales se encuentran menos protonados y favorece la interacción entre el metal y el producto de degradación. El efecto de la concentración muestra que los productos degradados con etilendiamina presentan mayor capacidad de remoción, conforme aumenta la concentración hasta 100 mg/L del ion metálico. En el estudio de remoción por columna se obtuvo que a menor flujo aumenta la remoción, debido a que el tiempo de contacto entre la disolución y el material aumenta. Mediante caracterizaron de los productos de la degradación con Pb(II), se observaron de algunas de señales de grupos funcionales por IR y mayor estabilidad térmica en el material, lo que sugiere interacciones fuertes entre el metal y los grupos funcionales del producto de degradación, posiblemente de coordinación para el producto degradado con etilendiamina, comprobado por los parámetros termodinámicos que muestran interacciones. Se removieron los metales presentes en agua residual de una empresa metal-mecánica hasta 50 % para Cu(II) y Ni(II) y >99% de Pb(II) y Cd(II), comparándose con PET sin degradar que no removió los iones presentes.

FIRMA DE ASESOR: _____

Dra. Perla Elizondo Martínez

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Contenido

1. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	2
Generalidades del polietilentreftalato	2
Reciclado y degradación de PET	4
Contaminación por metales pesados en medios acuosos	11
Uso de PET para la remoción de iones metálicos.	15
Análisis crítico	18
1.3 Hipótesis	20
1.4 Objetivos	20
Objetivo general	20
Objetivos específicos	21
2. MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1 Materiales y equipos	22
2.2 Metodología general	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 Estudios de degradación de PET	26
3.1.1 Reacciones de degradación	26
3.1.2 Caracterización	27
3.2 Determinación de la capacidad de retención	28
3.2.1 Método batch	28
3.2.2 Efecto del tiempo de contacto	29
3.2.3 Efecto de la concentración inicial y pH	30
3.2.4 Efecto de la temperatura	30
3.2.5 Isotermas de adsorción y concentración máxima de retención	31
3.2.6 Método en columna	32
3.2.7 Caracterización	33

3.3 Degradación de PET de botella para ser aplicado en agua contaminada con iones metálicos	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 REACCIONES DE DEGRADACIÓN	34
4.1.1 Degradación con Etilenglicol.....	34
Diseño de experimentos.....	34
Caracterización	38
4.1.2 Degradación con etilendiamina	43
Diseño de experimentos.....	43
Caracterización	47
4.1.3 Degradación con etanolamina.....	53
Diseño de experimentos.....	53
Caracterización	56
4.2 Determinación de la capacidad de retención	64
4.2.1 Efecto del tiempo de contacto.....	64
4.2.2 Efecto del pH y concentración inicial.....	68
Remoción de Cobre(II)	68
Remoción de Níquel(II).....	70
Remoción de Plomo(II)	72
Remoción de Cadmio(II)	74
Remoción de Cromo(III)	75
Remoción de dicromato.....	77
4.2.3 Efecto de la temperatura	79
4.2.4 Isotermas de adsorción y capacidad máxima de retención	81
4.2.5 Remoción en columna	84
4.2.6 Caracterización de productos de degradación con iones metálicos	85
4.3 Remoción de metales pesados en agua residual	90
5. CONCLUSIONES.....	93
6. REFERENCIAS	94

Índice de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados.....	22
Tabla 2. Equipo utilizado.....	23
Tabla 3. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etilenglicol.....	35
Tabla 4. Asignación de las bandas de IR para el producto de degradación de PET con etilenglicol.	39
Tabla 5. Asignación de las señales de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilenglicol.	41
Tabla 6. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etilendiamina.....	44
Tabla 7. Asignación de las señales de IR para el producto de degradación de PET con etilendiamina.	49
Tabla 8. Asignación de las bandas de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilendiamina.	50
Tabla 9. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etanolamina.	54
Tabla 10. Asignación de las bandas de IR para el producto de degradación de PET con etanolamina.	57
Tabla 11. Asignación de las bandas de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etanolamina	59
Tabla 12. Tiempo en que se alcanza la mayor remoción de iones metálicos con productos de degradación de PET.....	67
Tabla 13. Parámetros termodinámicos de adsorción de Pb(II) por PET degradado.....	81
Tabla 14. Parámetros obtenidos del ajuste a modelos de adsorción para la remoción de Pb(II) por PET degradado.	83
Tabla 15. Remoción de Pb(II) con DEDA al variar el flujo en el método en columna.....	85
Tabla 16. Remoción de iones metálicos en agua residual de industria metal-mecánica por PET y DEDA en método batch y columna,.....	92

Índice de Figuras

Figura 1. Unidad repetitiva del polietilentereftalato.....	3
Figura 2. Tipos de reciclado de PET	5
Figura 3. Tipos de reacciones de la degradación química de PET	6
Figura 4. Reacciones de la degradación química de PET.....	20
Figura 5. Esquema de la metodología general del estudio de la degradación de PET.	24
Figura 6. Esquema de la metodología para el estudio de remoción de iones metálicos.....	24
Figura 7. Esquema de la metodología general para la aplicación de la degradación de PET grado botella para la remoción de iones metálicos en agua contaminada.	25
Figura 8. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación de PET con EG para el rendimiento.	36
Figura 9. ANOVA para la degradación de PET con etilenglicol para el rendimiento de productos insolubles.....	37
Figura 10. Gráficos de superficie de respuesta del rendimiento en la degradación con etilenglicol. a) acetato de sodio; b) acetato de zinc.....	38
Figura 11. Espectro de Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etilenglicol.	39
Figura 12. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilenglicol (DMSO, 500MHz).	40
Figura 13. Termograma de DSC del bis-(2-hidroxietilen)tereftalato	41
Figura 14. Estructura del bis-(2-hidroxietilen)tereftalato.....	42
Figura 15. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etilenglicol.....	42
Figura 16. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EG.....	43
Figura 17. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación con etilendiamina para el rendimiento de productos insolubles.....	45
Figura 18. ANOVA para la degradación de PET con etilendiamina para el rendimiento de productos insolubles.....	46
Figura 19. Gráficos de superficie de respuesta del Rendimiento en la degradación con etilendiamina.....	47
Figura 20. Espectro Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etilendiamina.	48
Figura 21. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilendiamina.....	50
Figura 22. Termograma de DSC del producto de la degradación con etilendiamina.....	51
Figura 23. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etilendiamina.	52
Figura 24. Estructura de los productos de degradación obtenidos de la degradación de PET con etilendiamina	52
Figura 25. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EDA.....	53

Figura 26. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación con etanolamina para el rendimiento de productos insolubles.	55
Figura 27. ANOVA para la degradación de PET con etanolamina para el rendimiento de productos insolubles.....	55
Figura 28. Gráficos de superficie de respuesta del Rendimiento en la degradación con etanolamina	56
Figura 29. Espectro Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etanolamina....	58
Figura 30. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etanolamina...	59
Figura 31. Termograma de DSC de los productos obtenidos de la degradación de PET con etanolamina.	60
Figura 32. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etanolamina.	61
Figura 33. Estructuras propuestas de los productos de degradación de PET con etanolamina.	61
Figura 34. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EA.....	62
Figura 35. Curvas de tiempos de degradación y rendimiento de productos insolubles de la degradación de PET.	63
Figura 36. Efecto del tiempo en la retención con productos de la degradación de PET.	66
Figura 37. Tendencias en la remoción de Cu(II) con productos de degradación de PET con al variar la concentración inicial y el pH.	69
Figura 38. Resultados en la remoción de Ni(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.....	72
Figura 39. Resultados en la remoción de Pb(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.	73
Figura 40. Resultados en la remoción de Cd(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.	74
Figura 41. Resultados en la remoción de Cr(III) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.	77
Figura 42. Resultados en la remoción de Cr(VI) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.	78
Figura 43. Efecto de la temperatura en remoción de Pb(II) con PET degradado.....	80
Figura 44. Gráfico de $\ln q$ vs $1/T$ para el efecto de la temperatura en la retención de Pb(II) por PET degradado.	80
Figura 45. Isoterma de adsorción de Pb(II) con PET degradado con DEG y DEA.	82
Figura 46. Isoterma de adsorción de Pb(II) con PET degradado(25°C, 120 min, 140 rpm).	83
Figura 47. Micrografías SEM para DEDA y DEDA-Pb(II).....	84
Figura 48. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EG antes y después del contacto con Pb(II).....	86
Figura 49. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EDA antes y después del contacto con Pb(II).....	87

Figura 50. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EA antes y después del contacto con Pb(II).....	88
Figura 51. Termogramas de DSC del producto de degradación de PET con EG, EDA y EA antes y después del contacto con Pb(II).	89
Figura 52. Termogramas de descomposición de los productos de degradación de PET antes y después del contacto con Pb(II).	90

Abreviaturas y acrónimos

AN	Agente nucleófilo
ANOVA	Análisis de varianza
AT	Ácido tereftálico
ATR	Reflectancia total atenuada
BHET	bis(2-hidroxietilen tereftalato)
BHETA	bis(2-hidroxietilen)tereftalamida
DEA	Producto de degradación de PET con etanolamina
DEDA	Producto de degradación de PET con etilendiamina
DEG	Producto de degradación de PET con etilenglicol
DG	Dietilenglicol
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EA	Etanolamina
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
EDA	Etilendiamina
EG	Etilenglicol
EPA	US Environmental Protection Agency
GPC	Cromatografía de permeación en gel
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
HPLC-MS	Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a espectroscopía de masa
IR	Infrarrojo
MS	Espectroscopía de masas
PCC	Punto de carga cero
PET	Polietilentereftalato
PG	Propilenglicol
PVC	Cloruro de polivinilo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TG	Trietilenglicol
TGA	Análisis termogravimétrico
ΔG°	Energía libre de Gibbs
ΔS°	Energía entrópica
ΔH°	Energía entálpica

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Introducción

La acumulación de plásticos en el ambiente ha generado que sean catalogados como contaminantes, sin llegar a ser la mayoría de ellos nocivos para la salud, sin embargo traen como consecuencia el deterioro ambiental para los sistemas vegetales y animales. Uno de los materiales plásticos que presenta mayor interés en su recuperación y reciclaje es el polietilentereftalato (PET), ya que al tener una gran cantidad de aplicaciones genera residuos que se acumulan y generan contaminación. Actualmente, se cuenta con diferentes tipos de reciclado para algunos plásticos, cuya finalidad es aprovechar los residuos en el ambiente y evitar su acumulación. Entre los tipos de reciclado para el PET, se encuentran el mecánico y el químico. La degradación química de PET produce compuestos de cadenas poliméricas de baja masa molecular, que contienen grupos funcionales provenientes del agente nucleófilo utilizado en la degradación y determinan las nuevas propiedades del material obtenido, por lo que se utilizan para la fabricación de nuevos materiales plásticos, fibras, copolímeros o para la obtención de los monómeros de partida¹⁻².

Existen reportes acerca del uso polímeros, entre ellos el PET, como materiales descontaminantes de iones metálicos, debido a que en su estructura poseen grupos funcionales o bien, los obtienen mediante la síntesis de copolímeros o al modificar la superficie al injertar diferentes moléculas. Los heteroátomos de estos grupos funcionales,

son capaces de interaccionar con los metales ya sea por atracción electrostática o por coordinación, dando lugar a la remoción mediante intercambio iónico, adsorción o formación de complejos³⁻¹⁰.

Una de las desventajas en el uso de PET para la remoción, es que utilizan materiales de PET virgen para modificarlo, por lo que después de la vida útil del material se contribuirá al problema de la acumulación de este plástico en el ambiente. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la degradación de PET con tres agentes nucleófilos: etilenglicol, etilendiamina y etanolamina, con el objetivo de incorporar grupos funcionales ésteres, hidroxilos, amidas o aminas para evaluar la capacidad de retención de Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) y Pb(II) analizando el efecto de diferentes variables como pH, temperatura, concentración inicial y tiempo, con la finalidad de determinar la potencialidad de estos materiales como alternativa para la descontaminación de iones metálicos en medios acuosos y a su vez, contribuir con una nueva aplicación para los residuos del PET.

1.2 Antecedentes

Generalidades del polietilentereftalato

El PET es considerado uno de los polímeros más importantes debido a sus innumerables aplicaciones. Es un copolímero termoplástico semicristalino que presenta una gran resistencia tensil, así como elevada estabilidad térmica; puede ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado. Se utiliza ampliamente en productos tales como botellas, instrumentos eléctricos y electrónicos,

partes de automóviles, utensilios de casa, productos de iluminación, herramientas eléctricas, equipos de manipulación de materiales y artículos deportivos. Las películas y fibras de PET son de las aplicaciones más antiguas; se producen por la orientación biaxial a través de calor y se utilizan en aplicaciones fotográficas, hojas de radiografías y en el envasado de alimentos. Su unidad repetitiva se presenta en la Figura 1. La baja flexibilidad de las moléculas de PET es el resultado de la corta cadena entre el grupo etileno y el grupo *p*-fenilo, lo cual determina diferentes propiedades, principalmente las transiciones térmicas^{1,11,12}.

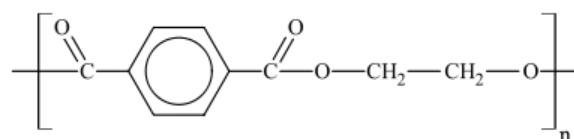


Figura 1. Unidad repetitiva del polietilentereftalato.

La obtención de PET involucra dos pasos en la reacción, la primera puede llevarse a cabo mediante una esterificación entre etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (AT) a una temperatura entre 240 y 260 °C o mediante una reacción de trans-esterificación entre el dimetiltereftalato obtenido y etilenglicol, lo cual da lugar al bis(2-hidroxietil)tereftalato (BHET). En la segunda etapa se lleva a cabo una pre-polimerización entre las moléculas de BHET que al llegar a grado de polimerización 30, se considera PET de bajo peso molecular que puede ser utilizado para fibras y películas. Para obtener PET de alto peso molecular, se requiere realizar la polimerización en estado sólido para aumentar el grado de polimerización sobre 150^{1,12}.

Reciclado y degradación de PET

El PET es un plástico no biodegradable, debido a que el alto peso molecular que necesita para ser procesado, impide a los microorganismos metabolizar moléculas orgánicas de tan alto peso molecular como fuente de alimento. Además la alta estabilidad química que presenta, evita que bajo las condiciones ambientales de presión, temperatura y humedad se degrade, lo que provoca se acumule en nuestro planeta largo tiempo.^{1,12}

En México, durante el año 2014, la producción de plástico creció 7.6%, es decir, 5.5 millones de toneladas, mientras que el consumo interno se incrementó en 9%¹³. De hecho, poco más del 20% de los envases plásticos son de PET, además se estima que se consumen alrededor de 800 mil toneladas al año, con un crecimiento anual de 13%¹⁴.

Los residuos de PET representan de 2 a 5% del peso y de 7 a 10% del volumen en los rellenos sanitarios, así como 25 a 30% de los residuos sólidos municipales generados en el país. Este fenómeno se asocia con el precio al que se compra un kilogramo de PET, que es de tan solo \$2 pesos, mientras que el de aluminio se compra en \$9 pesos, esto tiene como consecuencia, que el reciclado de este metal ronde el 50%, mientras que el de PET 15%. México exporta 65% del PET que recicla a China y a otros países de Asia para ser transformado en fibras sintéticas, las cuales regresan a nuestro territorio en forma de ropa, peluche y textiles¹⁴.

Existen tres tipos principales de aprovechamiento de PET después de ser utilizado: reciclado mecánico, químico y energético^{1,2}, cuyos procesos generales se muestran en el diagrama de la Figura 2.

- *Mecánico.* Involucra la molienda del polímero para fundirlo nuevamente y darle un nuevo uso o mezclado mediante extrusión con otro tipo de materiales. Es el método más económico para la obtención de gránulos plásticos utilizados como materia prima.
- *Químico.* Se produce una modificación estructural bajo la exposición del plástico a determinadas condiciones como luz, temperatura, presencia de disolventes, radiaciones o microorganismos, lo que da lugar al rompimiento de cadenas del polímero obteniendo productos que pueden ser utilizados como precursores en la formulación de nuevos materiales.
- *Energético.* El material es quemado liberando una gran cantidad de calor que es aprovechado como fuente de energía.



Figura 2. Tipos de reciclado de PET

La degradación química de PET puede darse mediante reacciones de hidrólisis, glicólisis (alcoholólisis), aminólisis, entre otras¹⁻³ y se representan en la Figura 3. En este tipo de reacciones un agente nucleófilo ataca al grupo carbonilo del PET ocasionando la ruptura de la cadena con subsecuente eliminación de etilenglicol. El agente nucleófilo quedará unido al final de la cadena acortando la longitud de ellas, dando lugar a un nuevo material, que en función de sus propiedades puede ser utilizado para diferentes fines, tales como precursores de resinas o recubrimientos^{1,2}.

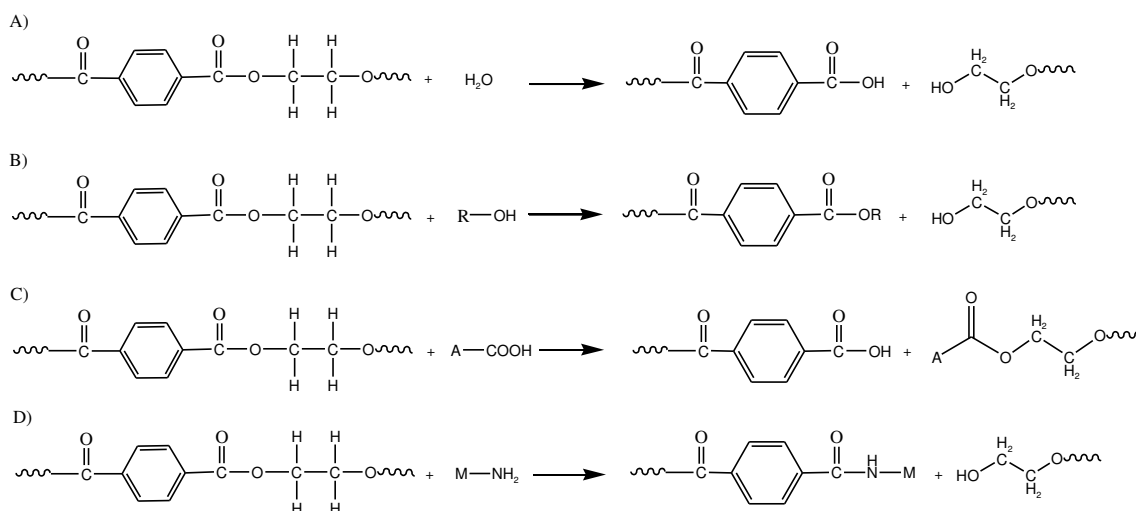


Figura 3. Tipos de reacciones de la degradación química de PET: A) Hidrólisis, B) Glicólisis, C) Acidólisis y D) Aminólisis

La degradación de PET ha sido estudiada ampliamente como una de las principales alternativas a la problemática de la acumulación de este material, tal y como se presenta a continuación con la descripción de algunas de las contribuciones más importantes^{1,2}.

En el año 1994 Yoshioka y su grupo de investigación, degradaron PET utilizando H₂SO₄ a 150°C durante seis horas. Observaron que conforme aumentaba la concentración del

ácido de 1 a 10 M la degradación se incrementaba, y con H_2SO_4 10 M se lograron obtener los monómeros de partida¹⁵.

En 1998 este mismo grupo de investigadores probó condiciones de degradación haciendo uso de ácido nítrico 7, 10 y 13 M, temperatura de 70 a 100°C y variaron el tamaño de partícula del PET de 75 a 150 μm . En todos los casos la reacción de degradación se mantuvo durante 72 horas a presión atmosférica. Los mejores resultados en la degradación (91%) los encontraron a mayor temperatura y a partir de partículas menores de 75 μm , además de obtener como producto de reacción EG y AT. Por otra parte, observaron un incremento en el rendimiento de EG y AT al utilizar ácido nítrico 13 M, de esta forma lograron disminuir el tiempo de reacción a 24 horas¹⁶.

En el año 2002, Shukla y Kulkarni degradaron tres diferentes tipos de PET con etilenglicol en presencia de cuatro tipos diferentes de catalizadores: dos que son catalizadores convencionales en la degradación de PET, acetato de zinc y acetato de plomo, además de carbonato y bicarbonato de sodio como álcalis. Encontraron que al utilizar acetato de zinc, la cantidad de BHET obtenido fue mayor que con los otros catalizadores estudiados, al utilizar una relación molar PET:glicol de 1:6 a 190°C durante 8 horas, además se obtienen mayores rendimientos al partir de PET en fibras vírgenes, que al hacerlo de PET grado botella o fibras coloreadas (67, 62 y 53 % respectivamente)¹⁷.

En el 2011, López-Fonseca y colaboradores, realizaron la degradación de PET mediante glicólisis con EG y utilizaron como catalizadores carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de zinc, sulfato de sodio y sulfato de potasio. Obtuvieron BHET con rendimiento máximo de 70 % a 196 °C durante 1 h de reacción, con resultados

comparables al utilizar el acetato de sodio y zinc, siendo una ventaja ya que el acetato de sodio es un compuesto económico y de baja toxicidad, comparado con el de acetato de zinc. Además, observaron que al aumentar la temperatura de 165 a 195 °C y la relación molar EG:PET de 4:1 a 8:1 el rendimiento de BHET era mayor, debido a la presencia de mayor grupos nucleofílicos para realizar el ataque en las cadenas de PET, promoviendo la ruptura¹⁸.

En el 2011, Abdelaal y colaboradores sintetizaron resinas poliéster insaturadas a partir de PET degradado mediante glicólisis, utilizando dietilenglicol (DG), trietilenglicol (TG), propilenglicol (PG) y mezclas entre ellos (DG/TG y DG/PG 1:1). Se utilizaron 10 g de PET y 7.0 g del glicol en estudio y 0.5 g de acetato de manganeso como catalizador. Los sistemas se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno durante seis horas entre 200 y 220 °C. La masa molecular de los oligómeros fue determinado mediante la cuantificación de los grupos glicol de los productos obtenidos según el agente nucleófilo utilizando y fue PG>DG/PG>DG/TG>TG>DG, además, en la degradación con PG se producen cadenas de masa molecular más baja que con los otros glicoles y sus mezclas. Concluyeron que el tipo de glicol utilizado afecta directamente el rendimiento de la reacción y la formación de oligómeros con grupos terminales hidroxilo, además, entre menor tamaño tenga el glicol utilizado, aumenta la tendencia en degradar PET. Los productos obtenidos en la degradación fueron aprovechados para la síntesis de resinas poliéster¹⁹.

Además de los estudios con glicólisis, la investigación de la degradación de PET mediante aminólisis ha aumentado con el paso de los años. En el 2007 Jain y Soni degradaron PET con amoníaco en presencia y ausencia de acetato de zinc a temperatura ambiente y presión atmosférica, para la obtención de una tereftalamida, monitorizaron los grupos funcionales

a diferentes intervalos de tiempo mediante espectroscopía de infrarrojo (IR). Observaron que el producto de interés se obtuvo en 45 días sin catalizador y en 15 en presencia del acetato de zinc. Propusieron los mecanismos de degradación para las reacciones realizadas en los que evidencia cómo afecta favorablemente la presencia del acetato de zinc al catalizar la reacción²⁰.

En 2008, Shamsi degradó PET mediante aminólisis utilizando etanolamina (EA) en presencia de acetato de sodio como catalizador durante 8 h, obteniendo el bis(2-hidroxietil)tereftalamida (BHETA), el cual se obtiene como un polvo blanco con 90% de rendimiento, el BHETA fue utilizado como precursor para la síntesis de poliuretanos²¹.

En el 2009, Soni y colaboradores obtuvieron diferentes amidas derivadas del PET al degradarlo con metilamina, etilamina y n-butilamina. Las amidas obtenidas difieren en la longitud de la cadena alifática final y se obtienen como precipitados blancos. Las reacciones se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente durante 45 días en relación de 1:1 hasta 1:10 (peso/volumen) de PET:Amina. Las amidas fueron caracterizadas mediante IR, espectroscopía magnética nuclear de protón (¹HRMN) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este estudio se observó que al aumentar la relación de agente nucleófilo utilizado para la reacción, se obtenía un mayor porcentaje de degradación²².

Mittal y colaboradores en el 2009 compararon la degradación de PET por aminólisis utilizando amoníaco y metilamina, en ausencia y presencia de una sal cuaternaria de amonio como catalizador. Observaron que en presencia de catalizador se obtiene una degradación completa al transcurrir 45 días utilizando metilamina en relación masa-

volumen 1:10 de PET:amina a 40 °C con agitación constante. En el caso de la reacción con amoniaco, se observó por microscopia diferencial de barrido (SEM) que se formaban hojuelas del producto final que impedían que el PET se siguiera degradando, debido a que impidieron la penetración del agente nucleófilo para promover la degradación. En la reacción que no contenía catalizador en el medio, se observó PET sin reaccionar, con un total de 87 % de degradación en 45 días²³.

Tawfik y Eskander en 2010 investigaron la degradación aminolítica del PET en presencia de óxido de dibutil estaño como catalizador y etanolamina como agente nucleofílico. La degradación se llevó a cabo a 190 °C, a presión atmosférica y variando el tiempo de reacción de una a cuatro horas. Se obtuvo un precipitado blanco, el cual fue caracterizado mediante ¹H-RMN y espectroscopía de masas (MS), se confirmó la presencia de tres diferentes compuestos: una diamida secundaria simétrica, un amino alcohol primario asimétrico y una diamina primaria simétrica. Debido a que el rendimiento resultó mayor para la diamida simétrica, propusieron que la degradación con grupos aminos se lleva a cabo más rápido que con alcoholes, debido a que las aminas son compuestos orgánicos con un mayor carácter básico que los alcoholes. Los productos obtenidos fueron estables térmicamente, ya que mediante análisis termogravimétrico (TGA) se determinó que a 250 °C inicia la pérdida de masa²⁴.

En el 2013 Hoang utilizó etilendiamina (EDA) en exceso para la obtención de productos con grupos diamida derivados de la degradación del PET. La reacción se llevó a cabo durante 17 horas a 100 °C en ausencia de catalizador. Se agregó metanol para la separación de dos tipos de productos, solubles e insolubles, los cuales se caracterizaron por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado con espectroscopía de masas

(HPLC-MS), donde la fracción insoluble contenía cadenas de mayor tamaño (881.4 m/z) que la fracción soluble (271.1 m/z), que se calcula corresponden a nonámeros y trímeros, respectivamente. Concluyeron que al aumentar la relación molar de EDA:PET en el medio de reacción, de 8 a 16, la cantidad de productos insolubles disminuye²⁵.

Contaminación por metales pesados en medios acuosos.

Con el incremento y desarrollo de diferentes tipos de industrias, como las de recubrimientos metálicos, fertilizantes, minerías, baterías, industria papelera, pesticidas, etc, residuos de metales pesados llegan de manera directa o indirecta a mantos acuíferos, especialmente en ciudades en desarrollo. Algunos metales pesados no son metabolizados y tienden a acumularse en organismos vivos, de manera que pueden llegar a ser tóxicos o cancerígenos^{26,27}.

Los metales pesados desde el punto de vista químico, abarcan los metales de transición, los postransicionales (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) y los metaloides (As y Se); la mayoría de ellos al estar presente en el agua causan diferentes tipos de alteraciones en los seres vivos que tienen contacto con ella, que están en función de la concentración en que se encuentran^{26,27}. Entre los metales pesados más tóxicos reconocidos por la EPA se encuentran el níquel, mercurio, cadmio, cobre, arsénico, plomo y cromo²⁸.

El plomo se encuentra principalmente en el ambiente en compuestos combinados con otros elementos, como oxígeno (PbCO₃) y azufre (PbS, PbSO₄). Está considerado entre los cinco metales con mayor importancia industrial, junto con hierro, cobre, aluminio y zinc. Cerca de la mitad del plomo procesado se utiliza en la industria de las baterías. Otros usos importantes son en soldaduras, recubrimientos de cables, pigmentos y municiones.

Generalmente el plomo es encontrado en superficies acuosas o subsuelo en forma iónica y en diversos compuestos. El plomo en estado de oxidación Pb(II) es la forma más reactiva, al formar óxidos e hidróxidos mono y polinucleares, además de complejos con oxoaniones, que tienden a ser estables. Cuando el pH del medio es superior a 6, se encuentra en forma de precipitados con fosfatos y carbonatos, principalmente. La ruta de exposición de un ser humano con el plomo es mediante inhalación o ingestión. El plomo se acumula en el cerebro, tracto gastrointestinal, riñones y en el sistema nervioso provocando el envenenamiento y muerte de diferentes órganos. No está considerado como metal esencial para el ser humano, por lo que a bajas concentraciones en el cuerpo causa serios daños^{27,29}.

El cromo es uno de los elementos menos comunes y no se encuentra naturalmente en su forma elemental, sino formando compuestos y es extraído a partir de actividades mineras, encontrándose principalmente en el mineral cromita (FeCr_2O_4). La mayor fuente de contaminación por cromo en aguas residuales, es la que proviene de procesos de galvanoplastia, encontrado principalmente como Cr(VI), que es su forma más dominante y tóxica en superficies acuosas. Puede ser reducido a Cr(III) por S^{2-} o Fe^{2+} bajo condiciones anaeróbicas, principalmente en aguas subterráneas. Las especies predominantes del Cr(VI) son cromato o dicromato, los cuales precipitan fácilmente en presencia de cationes metálicos. El Cr(III) es la forma predominante por debajo de pH 4 y puede formar complejos con amoníaco, hidroxilos, cloruros, sulfatos y ligandos orgánicos solubles. La presencia de Cr(VI) en exceso en el cuerpo humano, está asociada con dermatitis y cáncer^{27,30-31}.

El cadmio es considerado uno de los metales pesados más tóxicos y no es reconocido como esencial en alguna función biológica. Uno de los usos más significativos del cadmio es en las baterías de Ni/Cd como fuente de energía recargable, ya que presentan un alto rendimiento y larga vida. También es utilizado como recubrimiento en buques y vehículos, ya que es altamente resistente a la corrosión, así como pigmento o estabilizador en la producción de policloruro de vinilo (PVC) y en aleaciones y compuestos electrónicos. La presencia del cadmio en el cuerpo humano, afecta principalmente el funcionamiento enzimático, principalmente en procesos en el sistema renal. Se ha comprobado la reducción en la actividad de la sintetasa del ácido delta-aminolevulínico, arilsulfatasa, alcohol deshidrogenasa, y lipoamida deshidrogenasa, mientras que aumenta la actividad de piruvato deshidrogenasa y piruvato descarboxilasa²⁷.

El cobre es el tercer metal más usado en el mundo y es un micronutriente que es requerido para el crecimiento de plantas y animales. En los humanos participa en la producción de hemoglobina en la sangre. En dosis altas puede causar anemia, daño en hígado, riñones, estómago e irritación intestinal. La presencia de cobre en agua y suelo, es muy variada y compleja, ya que se ha demostrado que el cobre reacciona rápidamente formando especies que no provocan un riesgo para la salud. Además se ha demostrado que no presenta efecto de bioacumulación en la cadena alimenticia^{27,32}.

El níquel existe como Ni(II) en regiones donde el pH es ácido. En condiciones neutras y alcalinas se encuentra como precipitado en forma de hidróxido, el cual es altamente estable bajo estas condiciones. La aplicación más común de Ni es como ingrediente del acero y otros productos metálicos. Las principales fuentes de contaminación de níquel en el suelo son las industrias del metal chapado, la quema de combustibles fósiles, la

extracción de níquel y galvanoplastia. El níquel es un elemento que se encuentra en la naturaleza a niveles de concentración muy bajos y es esencial en pequeñas dosis, pero puede ser peligroso cuando excede la cantidad máxima tolerable. El níquel presenta alta movilidad y a menudo se filtra hacia aguas subterráneas adyacentes. Esto puede causar varios tipos de cáncer en diferentes sitios dentro del cuerpo de los animales, sobre todo de aquellos que viven cerca de las refinerías. Los microorganismos también pueden sufrir de disminución del crecimiento debido a la presencia de Ni, pero suelen desarrollar resistencia después de un tiempo^{26-27,33}.

Por todo lo anterior, la retención, separación y preconcentración de metales pesados en disolución acuosa ha tomado un papel muy importante en la remediación del agua, debido a que con el conocimiento de identificación y cuantificación, puede llevarse a cabo la remediación de un medio contaminado de manera más selectiva³⁴.

Para la remoción de iones metálicos presentes en distintos cuerpos de agua, diversos artículos e investigaciones utilizan diferentes agentes químicos para su extracción mediante precipitación, adsorción, acomplejamiento, entre otros. La precipitación presenta la desventaja de que la presencia de agentes orgánicos afecta el rendimiento de la extracción, además de que necesita de otros agentes para separarlos del efluente, mientras que su principal ventaja es su bajo costo, debido a que los reactivos utilizados son económicos contra otro tipo de materiales. La ventaja del uso de materiales de adsorción, cae en la capacidad de remover grandes cantidades de iones metálicos, mientras que el uso de agentes complejantes puede dar lugar a un proceso selectivo de remoción, y tienen como desventaja el costo de preparación de éste tipo de compuestos²⁶.

Uso de PET para la remoción de iones metálicos.

La capacidad de polímeros funcionalizados como agentes de remoción de iones metálicos en medios contaminados, ha sido evaluada por diferentes grupos de investigación. El PET también ha sido factor de estudio de sus propiedades de remoción, por lo cual se presentan algunas de las investigaciones más destacadas.

En 1998, Yiğitoğlu y otros colaboradores, determinaron la adsorción de iones metálicos mediante fibras de PET. Se determinó la remoción de Cu(II), Co(II) y Fe(III) en agua analizando el efecto del pH, el tiempo de contacto y la concentración inicial. Con los resultados obtenidos, se determinó que el orden de remoción fue Co(II)>Cu(II)>Fe(III) para todos los experimentos realizados y que el Co(II) y Cu(II) presentaban mayor adsorción a valores de pH 4, mientras que el Fe(III) preferentemente a pH 5, se encontró además que el aumento en la concentración inicial de ion metálico trae consigo un aumento en la adsorción. La remoción obtenida fue 0.05 para Co(II), 0.03 para Cu(II) y 0.02 para Fe(III) en mmol de ion metálico por gramo de fibra. Se concluyó que es complicado establecer una relación entre la naturaleza del polímero y el tipo de adsorción, ya que se presentan diferentes tipos de interacciones y determinaron que de acuerdo a los valores encontrados de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ en el proceso de adsorción, siendo -11.7 y -20.0 kJ/mol, la remoción se lleva a cabo por una adsorción física³⁵.

En el año 2000, Coşkun y colaboradores estudiaron la adsorción de Cu(II) en fibras de PET con ácido metacrílico injertado. Para la síntesis de las fibras injertadas, se colocó PET en una disolución de ácido metacrílico y peróxido de benzoilo. Para determinar la

adsorción de Cu(II) se analizaron los siguientes factores: tiempo de contacto entre la fibra y el metal, pH, temperatura, concentración de metal y el grado de injerto. Se encontró que en una hora de contacto el ion metálico y los grupos funcionales del polímero llega al equilibrio, además, la temperatura no presenta un efecto considerable en la adsorción a concentraciones menores a 10 mmol/L. Así mismo, a mayor concentración de ácido metacrílico injertado en las fibras de PET, se favorece la retención del metal de estudio. Las fibras se regeneran en medio ácido sin perder actividad y la mayor retención de Cu(II) fue de 368 mg/g a pH 5³⁶.

En el año 2006, Coşkun y colaboradores sintetizaron una resina por injerto de ácido itacónico con acrilamida PET, para la eliminación de Cu(II), Co(II) y Ni(II) de una disolución acuosa mediante el método batch. La tasa de adsorción de los iones metálicos resultó en el siguiente orden Ni(II) > Co(II) > Cu(II) y reportaron que la adsorción depende del rendimiento del injerto, del tiempo que estuvo en contacto la resina con los iones metálicos, de la temperatura y del pH del medio. Las fibras obtenidas son estables y pueden ser regeneradas por el ácido sin perder su actividad, se encontró que la selectividad de la resina es mayor para el Cu(II) al tener los iones en disolución mixta de Cu-Ni, Co-Cu y Ni-Co a pH 4³⁷.

Meng y colaboradores en el año 2012, sintetizaron una fibra de PET modificada con grupos acilo y amino para la remoción de Pb(II). El PET modificado fue caracterizado mediante IR, técnica por la cual se evidenció la presencia de los grupos injertados. La fibra modificada, resultó ser afín a la retención de Pb(II), ya que a 50 minutos se encontraron en equilibrio los iones y los grupos funcionales presentes, además se encontró una capacidad de adsorción de 526 mg/g. Mediante espectroscopía IR evidenciaron la

presencia del ion en la estructura, al encontrar un desplazamiento en la señal que corresponde a los grupos amina, lo cual sugieren es debido a la formación de un complejo ocurrido en el proceso de adsorción³⁸.

En el año 2013, Monier y Abdel-Latif modificaron fibras de PET con acrilonitrilo y tiocianato para la remoción de Hg(II), Cu(II) y Co(II) de disoluciones acuosas. Con el uso de IR y ¹H-RMN caracterizaron y evidenciaron los grupos funcionales presentes en el material obtenido, los cuales serían los responsables de la interacción con los iones metálicos. Observaron que la retención de los iones metálicos se favorece al aumentar el pH (1 a 5). Realizaron isotermas de adsorción para determinar el comportamiento del material, concluyendo que la adsorción de iones se lleva a cabo en la superficie. Determinaron los parámetros termodinámicos energía libre ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$), entalpía, ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) y entropía ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) y observaron que la adsorción fue un proceso espontáneo, además los valores negativos obtenidos en $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (de -59 a -29 kJ/mol) indican un proceso químico exotérmico y los valores bajos de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ calculados (-168 a -78 J/mol K) indican la adsorción de ion metálico en la superficie de la resina. Esto último, también fue concluido al realizar isotermas de adsorción y ajustarlas al modelo de Freundlich, donde la alta correlación obtenida ($R^2 > 0.91$) sugieren una adsorción monocapa. Se encontró una mayor afinidad a la retención de $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, debido a que el mercurio se considera un ácido blando de Lewis e interacciona con preferencia al grupo sulfuro debido a su alta polarizabilidad y la preferencia por el cobre sobre cobalto, se atribuye principalmente al efecto Jahn-Teller.³⁹

Análisis crítico

Mediante la revisión de antecedentes, se aprecia que hay una cantidad considerable de estudios cuyo objetivo es la degradación de PET, debido a la importancia que tiene este plástico para la fabricación de diferentes productos, por lo que el aprovechamiento de sus desechos es un campo de amplio interés. Diversos grupos de investigación han enfocado sus estudios en mejorar las condiciones ya reportadas, tales como la temperatura, el uso de catalizadores poco contaminantes y económicos, disminuir el tiempo de reacción, entre otras, con el fin de obtener propiedades específicas en los productos obtenidos para su aprovechamiento posterior. El uso de acetato de zinc como catalizador, ha arrojado buenos resultados ya que se ha logrado disminuir el tiempo de degradación mediante glicólisis, por lo que se piensa puede disminuir los tiempos de degradación de PET por aminólisis, en donde pocos catalizadores han sido estudiados para tal efecto.

Entre la gama de productos de degradación obtenidos, destacan el BHET y el BHETA, que han servido de partida para la fabricación de resinas poliéster y poliuretanos tal y como se llevó a cabo en algunas de las investigaciones presentadas. Estos productos adquieren en su estructura durante la degradación de PET grupos funcionales (éster o amida e hidroxilo) con heteroátomos (oxígeno y nitrógeno), provenientes del agente nucleofílico usado como agente de degradación, los cuales pueden presentar la capacidad de retención de iones metálicos. Esto representaría un ahorro en el proceso de remoción comparado con el uso de fibras de PET, las cuales para funcionalizarlas y puedan adquirir la capacidad de remoción es necesario someterlas a procesos de extracción Soxhlet, uso de disolventes, iniciadores radicálicos y/o condiciones a vacío, mientras que después de

la reacción de degradación, los materiales de interés se extraen con agua y se puede partir de PET de desecho.

La incorporación de grupos funcionales con nitrógeno en su estructura, favorece la interacción con los iones metálicos, lo que da lugar a la retención. La degradación de PET con etilendiamina y etanolamina incorpora grupos amina y amida a las cadenas obtenidas de la degradación de PET, por lo que se determinó si tiene una mejor capacidad para atraer iones metálicos que los productos obtenidos con la degradación con etilenglicol, en el que hay grupos hidroxilo presentes. Los grupos amina tienen un carácter básico mayor que los hidroxilos, por lo que se consideró que pueden atraer mejor a los iones metálicos. En la Figura 4. Reacciones de la degradación química de PET con: a) etilenglicol, b) etilendiamina y c) etanolamina. se muestra el esquema de las reacciones de degradación que se llevaron a cabo en el presente proyecto.

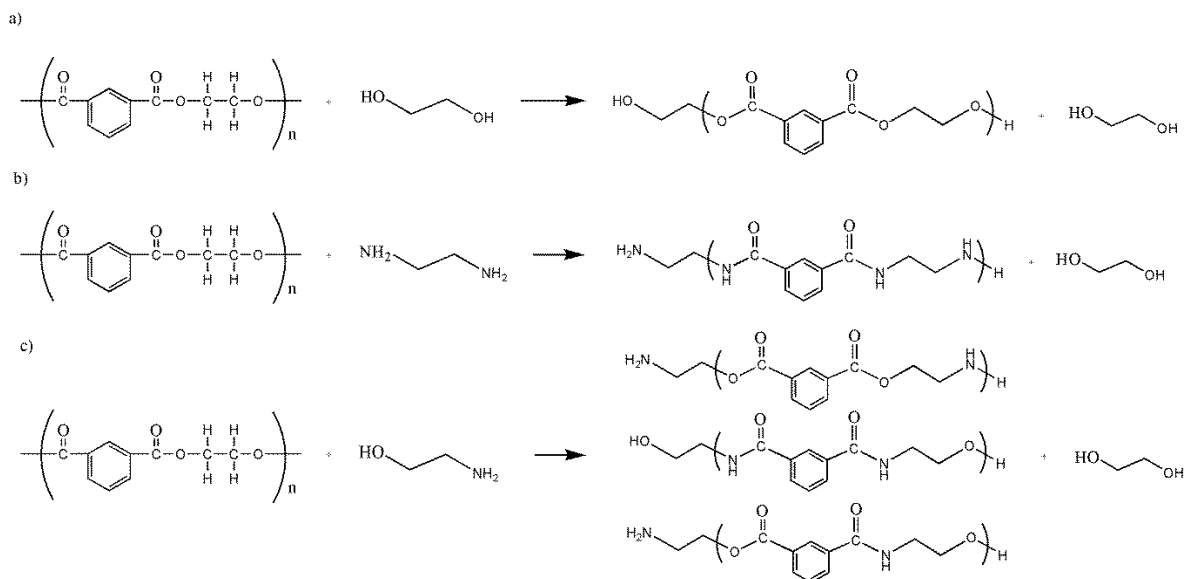


Figura 4. Reacciones de la degradación química de PET con: a) etilenglicol, b) etilendiamina y c) etanolamina.

1.3 Hipótesis

La capacidad de retención de los iones Cd(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) y Pb(II) en disoluciones acuosas es mayor al utilizar productos provenientes de la degradación de PET con etilendiamina, etanolamina y etilenglicol, que el PET sin degradar.

1.4 Objetivos

Objetivo general

Determinar la retención de los iones metálicos Cd(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) y Pb(II) en disoluciones acuosas con productos obtenidos mediante reacciones de degradación de PET con etilendiamina, etanolamina y etilenglicol.

Objetivos específicos

1. Establecer condiciones de reacción para la degradación de PET virgen mediante glicólisis y aminólisis utilizando etilendiamina, etanolamina y etilenglicol, utilizando un diseño de experimentos factorial 2^3 .
2. Caracterizar e identificar los productos de degradación obtenidos mediante espectroscopía infrarrojo (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{HRMN}$), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y cromatografía de permeación en gel (GPC).
3. Determinar la capacidad de retención de los iones metálicos Cd(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) y Pb(II) por los productos de degradación mediante el método *batch*.
4. Determinar mediante espectroscopía infrarrojo las posibles interacciones existentes entre los oligómeros y los iones metálicos durante el proceso de remoción.
5. Determinar la capacidad de retención de los iones metálicos mediante el método en columna.
6. Determinar la remoción de iones metálicos presentes en un medio contaminado proveniente de una empresa metal mecánica de la región, utilizando PET reciclado como materia prima para la degradación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales y equipos

El polietilentereftalato que se degradó se encuentra en forma de pellets, no contiene aditivos y es de grado botella ($[\eta] = 0.80 \pm 0.02$ dL/g). Los reactivos fueron adquiridos de la Marca Sigma-Aldrich (Tabla 1) y fueron utilizados sin purificación previa.

Tabla 1. Reactivos utilizados

Nombre
Etilenglicol $\geq 99.8\%$
Etilendiamina $\geq 99.0\%$
Etanolamina $\geq 99.0\%$
Acetato de zinc (II) dihidratado
Acetato de sodio anhidro
Dicromato de potasio $\geq 99.0\%$
Nitrato de cadmio (II) tetrahidratado
Nitrato de cobre (II) trihidratado
Nitrato de cromo (III) nonahidratado
Nitrato de mercurio (II) monohidratado
Nitrato de níquel (II) hexahidratado
Nitrato de plomo (II)
Nitrato de Zinc (II) hexahidratado

En la Tabla 2, se resumen los equipos que se utilizaron durante el desarrollo del proyecto.

Tabla 2. Equipo utilizado

Nombre	Marca/Modelo	Ubicación
Espectrómetro de infrarrojo	IR Brunker Tensor 27	FCQ, UANL
Espectrofotómetro de infrarrojo	Magna Nicolet IR-550	
Espectrómetro de absorción atómica	Thermo Scientific iCE 3000	
Espectrómetro visible	Thermo Spectronic Genesys 20	
Calorímetro diferencial de barrido	Perkin Elmer Sapphire DSC	
Analizador termogravimétrico	TA-Instruments SDT-2960	Facultad de Química, Universidad de Concepción
Espectrómetro de absorción atómica	Unicam Solaar MS Series	
Resonancia magnética nuclear	Brunker Avance III 500 Plus	Centro de Investigación en Química Aplicada
Microscopio electrónico de barrido	Jeol JSM.6510-LV	CIIA-FIME, UANL

2.2 Metodología general

La metodología para el desarrollo de este proyecto, de manera general se divide en tres partes.

- Degradación de PET
- Remoción de iones metálicos
- Degradación de PET grado botella para ser aplicado en agua contaminada con iones metálicos

Los esquemas correspondientes a cada sección se representan de manera gráfica en la

Figura 5, 6 y 7.

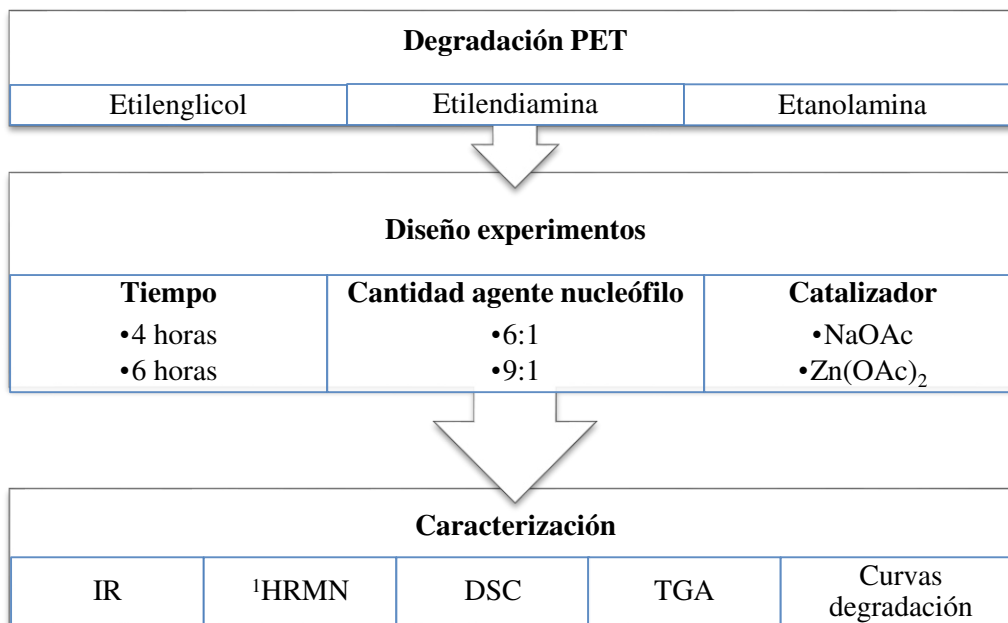


Figura 5. Esquema de la metodología general del estudio de la degradación de PET.

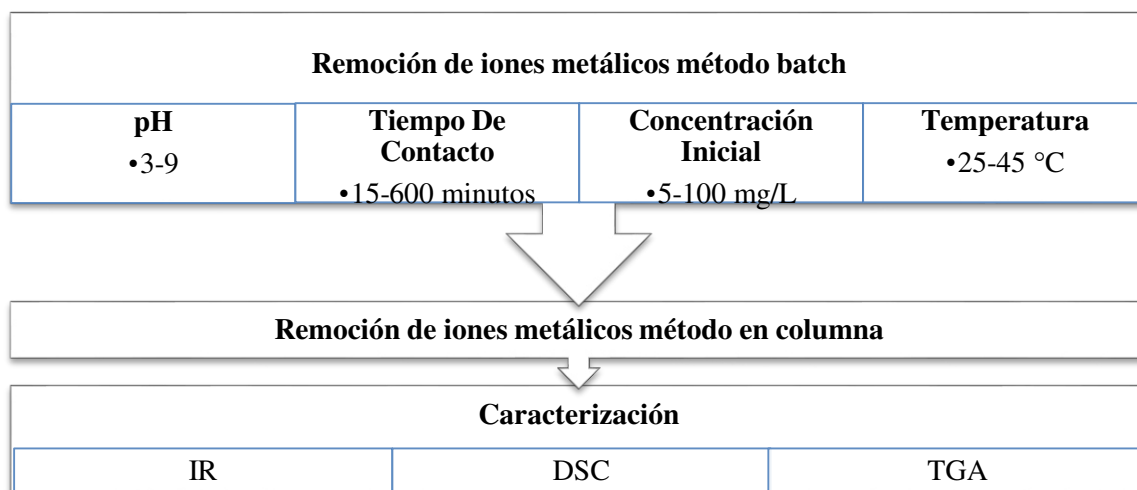


Figura 6. Esquema de la metodología general del estudio de remoción de iones metálicos.

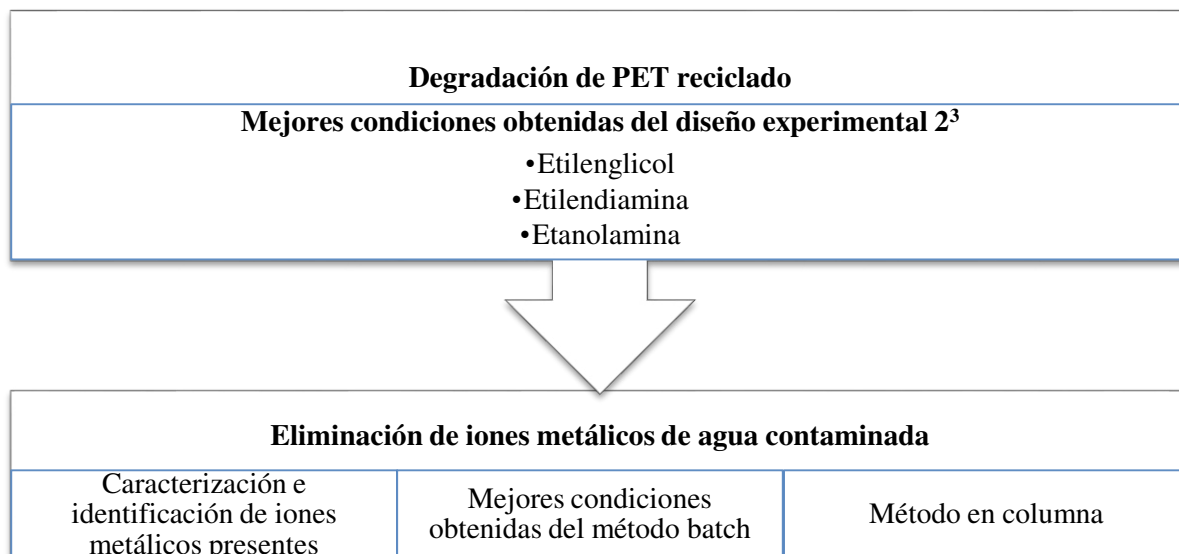


Figura 7. Esquema de la metodología general para la aplicación de la degradación de PET grado botella para la remoción de iones metálicos en agua contaminada.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Estudios de degradación de PET

3.1.1 Reacciones de degradación

La degradación de PET se realizó utilizando tres diferentes agentes nucleófilos: etilenglicol, etilendiamina y etanolamina, para ello se llevó a cabo un diseño experimentos factorial 2^3 para determinar el efecto de la concentración del agente nucleófilo (6:1, 9:1 AN:PET), el tiempo de degradación (4, 6 horas) y el tipo de catalizador (acetato de sodio, acetato de zinc) sobre la reacción de degradación de PET para cada solvólisis, cada uno de los experimentos se llevó a cabo por triplicado. Se colocaron en un matraz de una boca, 1 g de PET, 6 o 9 gramos del agente nucleófilo de estudio y 50 mg del acetato correspondiente como catalizador. La mezcla de reacción se colocó a reflujo bajo agitación magnética constante durante el tiempo de reacción correspondiente al diseño, 4 o 6 horas. Terminada la reacción, se añadieron 10 mL de agua destilada para separar el producto insoluble en ella, el cual fue separado por filtración. El producto se lavó con agua destilada varias veces para eliminar el exceso de agente nucleófilo del medio y se secó a 60 °C hasta peso constante. Se pesó y se caracterizó posteriormente.

Para establecer la influencia de los factores estudiados, los resultados obtenidos fueron sometidos a un tratamiento estadístico que incluyó: prueba de normalidad, análisis de varianza y gráficos de superficie de respuesta, para lo que se utilizó el software Design Expert 8[®]. El orden de los experimentos se llevó a cabo de manera aleatoria de acuerdo a lo que arrojó el mismo software.

En el diseño de experimentos se reporta como respuesta el porcentaje de PET degradado y la cantidad de producto obtenido. La cantidad de PET degradado, se obtuvo al separar de la mezcla final de reacción los pellets de PET del medio, los cuales se lavaron con agua y se secaron hasta peso constante. El rendimiento de los productos insolubles se calculó como la razón de la cantidad de productos insoluble en agua con respecto a la cantidad de PET inicial.

3.1.2 Caracterización

La identificación de grupos funcionales de los productos de degradación se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarrojo (IR) con ATR y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de 500 MHz, utilizando DMSO deuterado para la disolución de las muestras.

Para conocer el comportamiento térmico de los materiales se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizando experimentos de 0 a 350 °C en atmósfera de N_2 a una velocidad de 10 °C/min; así como análisis termogravimétrico (TGA) de 30 a 550 °C en atmósfera de N_2 a 10 °C/min.

La determinación del peso molecular se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC) disolviendo la muestra en mezcla de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol y CHCl_3 .

Para la determinación del pH en el punto de carga cero (PPC) se llevó a cabo el procedimiento presentado por Franz^[REF], para el cual primeramente se reduce el tamaño de partícula de PET degradado con cada agente nucleófilo utilizado. Posteriormente se pesó muestra un rango de 0.05 a 1 g, cada una de las cuales se coloca en un tubo de ensaye

y a cada una de las muestras se le agrega 10 ml de NaCl 0.1 M. Los se dejaron en agitación a 25 °C durante 48 horas, para que las cargas de los compuestos lleguen al equilibrio. Posteriormente se midió el pH de cada una de las soluciones y se graficó el pH vs la cantidad de masa utilizada. El PCC se estableció como el valor al que el pH se mantiene constante, independientemente de la cantidad de masa.

3.2 Determinación de la capacidad de retención

Los productos de las reacciones de degradación insolubles en agua, fueron utilizados para determinar la cantidad de iones metálicos que pueden retener en su estructura, mediante el método batch y en columna. Los productos de degradación con etilenglicol, etilendiamina y etanolamina, fueron identificados como DEG, DEDA y DEA, respectivamente. Los iones metálicos seleccionados fueron Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) y Cr(VI).

3.2.1 Método batch

El método batch utilizado para la determinación de la retención de metales consiste en poner en contacto una cantidad del producto de degradación con una disolución que contenga el ion intercambiable, se agita constantemente y se filtra; el filtrado contiene el ion metálico no retenido. La retención se calcula indirectamente cuantificando mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA) el ion metálico no retenido y puede ser expresada en porcentaje o capacidad, utilizando las siguientes fórmulas:

$$\text{(Ecuación 1)} \quad \%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

$$\text{(Ecuación 2)} \quad q = \frac{mg_{\text{metal inicial}} - mg_{\text{metal final}}}{masa_{ads}}$$

En donde C_i es la concentración inicial de ion metálico y C_f es la concentración de ion metálico en la disolución después del contacto, para expresarlo en porcentaje, mientras que q es la capacidad de retención calculada al dividir la cantidad de metal inicial y la no retenida entre la cantidad de adsorbente utilizado.

Se utilizó el método batch para determinar la variación sobre la retención de diferentes factores. Se evaluó el efecto del pH (3-9) el cual se varió dependiendo el rango en el que cada ion metálico se encuentra de manera libre, tiempo de contacto para determinar en qué momento se alcanza el equilibrio entre los grupos funcionales y los iones metálicos (15-600 minutos), efecto de la concentración inicial (5-100 mg/L) y temperatura (25-45 °C).

3.2.2 Efecto del tiempo de contacto

Para analizar el efecto del tiempo sobre la retención para los diferentes productos de degradación, se colocaron en un tubo de ensayo 50 mg de DEG, DEDA o DEA según corresponda, y 10 mL de una disolución 100 mg/L del ion metálico a estudiar. Se colocaron en un baño de agitación a temperatura constante (25 °C) durante 20, 40, 60, 90, 120, 300 y 600 minutos. Terminado el tiempo de agitación, se filtró la solución y se analizó la concentración de ion metálico no retenido en el filtrado mediante EAA. El tiempo en el

que se alcanzó el equilibrio para cada especie, fue el que se utilizó en experimentos posteriores.

3.2.3 Efecto de la concentración inicial y pH

El efecto de la concentración inicial y del pH se estudió en conjunto. Se prepararon disoluciones de 5, 10, 25, 50 y 100 mg/L con la sal de nitrato de cada ion metálico en estudio, se ajustó al pH de estudio agregando HNO_3 o NaOH . Se colocaron 50 mg de producto de degradación en un tubo de ensayo y se agregaron 10 mL de la disolución de ion metálico al pH de estudio. Se colocaron los ensayos en el baño de agitación a 25 °C a 140 rpm durante el tiempo en el que se llegó al equilibrio, con base en el resultado del experimento 3.2.2. Se determinó la concentración de ion metálico no retenido por EAA en la disolución filtrada de cada experimento. Los valores obtenidos de pH y concentración con máxima remoción, fueron utilizados como condiciones de estudios posteriores.

3.2.4 Efecto de la temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura se colocaron para cada experimento 50 mg del producto de degradación correspondiente y 10 mL de una disolución de Pb(II) en un tubo de ensaye, debido a que fue el mayormente retenido en los experimentos anteriores. Se colocaron durante dos horas en agitación constante, variando la concentración inicial de 10 a 100 mg/L de metal a pH 4. La temperatura se varió a 25, 35 y 45 °C. Al terminar el tiempo de contacto, se filtró la solución y se determinó la concentración de ion metálico

no retenido mediante EAA. Posteriormente, se calcularon parámetros termodinámicos como energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°). Primeramente, se calculó el valor de la constante de adsorción con la siguiente ecuación:

(Ecuación 3)
$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_{eq}}$$

donde C_{ad} es la concentración en mg/L de Pb(II) retenido por el PET degradado y C_{eq} es la concentración de ion metálico en el equilibrio. (mg/L). Para calcular la energía libre del proceso de adsorción (ΔG°), se utilizó la ecuación 4, donde K_c es la constante de adsorción, y R es la constante de los gases (8.314 J/molK).

(Ecuación 4)
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Para calcular la entalpía (ΔH°_{ads}) y entropía (ΔS°_{ads}) de proceso de adsorción se realizó un gráfico $\ln K_c$ vs $1/T$. Al determinar los valores de la pendiente y el intercepto del ajuste lineal (ecuación 5), se obtuvieron los valores de ΔH°_{ads} y ΔS°_{ads} .

(Ecuación 5)
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT}$$

3.2.5 Isotermas de adsorción y concentración máxima de retención

Este estudio permite la determinación de la capacidad máxima de retención del PET degradado y la determinación de tipo de interacción entre un adsorbato y un adsorbente. Para llevarlo a cabo, se colocaron 100 mg de DEG, DEDA o DEA en un tubo de ensaye y se agregaron 10 mL de una disolución de Pb(II) a pH 5 en un rango de 10 a 200 mg iniciales de ion metálico. Se colocaron en agitación constante a 25 °C durante 4 h.

Posteriormente, las muestras se filtraron y los adsorbentes con Pb(II) se colocaron a secar en mufla a 60 °C durante 24 h para ser caracterizados. El filtrado se analizó por EAA y se determinó la concentración en el equilibrio para posteriormente calcular la capacidad de retención y construir un gráfico q vs C_e , los cuales fueron ajustados a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich (ecuaciones 6 y 7 respectivamente) con la finalidad de describir la interacción existente entre el PET degradado y los iones metálicos.

$$\text{(Ecuación 6)} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\text{(Ecuación 7)} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}(\ln C_e)$$

En estas ecuaciones, C_e es la concentración de plomo en equilibrio después del contacto con el adsorbente, q_e es la capacidad de retención, K_L es la constante de Langmuir, q_m es la capacidad máxima de retención del ion metálico, K_F es la constante de Freundlich y n es el valor de una constante empírica.

3.2.6 Método en columna

Mediante el método en columna, se evaluó la retención para el producto de la degradación con etilendiamina y Pb(II), para ello se relleno una columna de vidrio de 10 mm de diámetro, con 200 mg de DEDA y se pasó a través de ella disolución de 50 mg/g de Pb(II) ajustada a pH 5. Se evaluó la concentración retenida para valores de flujo: 1, 3 y 5 mL/min utilizando una bomba peristáltica. La concentración plomo no retenida se analizó mediante EAA, y se calculó la retención con la ecuación 2 (Sección 3.2.1).

3.2.7 Caracterización

La caracterización de los compuestos saturados con los iones metálicos (sección 3.2.5) se llevó a cabo mediante IR para la identificación de grupos funcionales, con DSC y TGA para conocer el comportamiento térmico de los materiales y con SEM para observar la presencia del ion metálico en el material. Todo en conjunto permitió establecer las posibles interacciones existentes entre los grupos funcionales de los productos obtenidos y los iones metálicos.

3.3 Degradación de PET de botella para ser aplicado en agua contaminada con iones metálicos

Ya definido que al degradar con etilendiamina se obtuvo el producto con mejor capacidad de retención, se degradaron residuos de PET bajo las condiciones del diseño experimental que dieron mejor rendimiento de material. Para determinar la remoción de los iones metálicos presentes en una muestra de agua contaminada, se solicitó a una empresa de giro metal-mecánica de la región, una muestra de agua con problemática de presencia Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) y Cr. Para el método batch, se colocaron 20 mL de la muestra contaminada con 100 mg de DEDA en un tubo de ensaye bajo agitación constante a 25 °C durante 120 minutos. El experimento de remoción en columna se realizó al rellenar una columna de vidrio con 200 mg, haciendo pasar 50 mL de la muestra de agua residual a 1 mL/min. Para determinar la concentración de ion metálico al inicio y posterior al tratamiento de remoción, la muestra fue sometida a un proceso de digestión

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en esta investigación. La primera parte inicia con los resultados del diseño de experimentos para la degradación de PET con los tres agentes nucleófilos propuestos, así como la caracterización e identificación de los compuestos obtenidos. La segunda parte corresponde a los resultados de remoción de Cu(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) y Pb(II) mediante los tres productos de degradación, tanto en método batch como en columna. Finalmente, se discutirán los resultados de remoción de los iones metálicos antes mencionados con PET degradado proveniente de botellas en una muestra de agua residual, procedente de una industria de la localidad. Con los resultados obtenidos, se realizó una discusión para determinar las posibles interacciones entre los grupos funcionales del PET degradado y los iones metálicos.

4.1 REACCIONES DE DEGRADACIÓN

4.1.1 Degradación con Etilenglicol

Diseño de experimentos

En todos los experimentos de degradación con etilenglicol llevados a cabo, el PET se degradó al 100% y se formó sólido insoluble en agua de color blanco. La media, y la desviación estándar del rendimiento obtenido, se presenta en la Tabla 3, en la cual se observa que en la degradación PET durante 6 horas, se obtiene el mayor porcentaje de rendimiento de productos insolubles, utilizando acetato de zinc como catalizador y una cantidad de etilenglicol 6:1.

Tabla 3. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etilenglicol.

Tiempo (h)	Relación AN:PET	Catalizador	% Insolubles	Desviación estandar
4	6:1	NaOAc	62.23	17.83
4	6:1	Zn(OAc) ₂	64.00	4.93
4	9:1	NaOAc	63.64	15.81
4	9:1	Zn(OAc) ₂	51.99	38.32
6	6:1	NaOAc	77.01	21.26
6	6:1	Zn(OAc) ₂	83.03	12.46
6	9:1	NaOAc	62.05	9.80
6	9:1	Zn(OAc) ₂	47.33	14.48

(n=3)

Mediante un diagrama de Pareto obtenido del software Design expert se determinó el efectos de los factores sobre la respuesta, éstos se muestran en la Figura 8, en donde se observa que el tiempo y el disolvente en conjunto proporcionan el mayor efecto negativo sobre la respuesta, no así la combinación de los tres factores analizados que lo hace positivamente justo por encima del valor t , siendo las únicas combinaciones con efecto significativo sobre la respuesta.

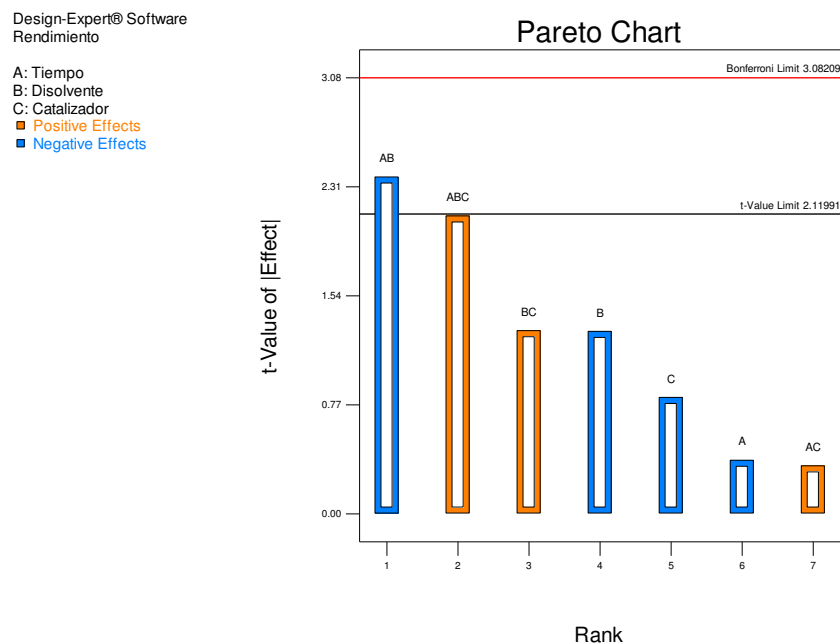


Figura 8. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación de PET con EG para el rendimiento.

Se realizó un test de normalidad de Shapiro-Wilk en el que se obtuvo un valor de probabilidad de 0.986, lo que indica que los resultados presentan una distribución normal, por lo que se realizó un análisis de varianza para la determinación de efectos significativos. Del ANOVA obtenido del software, se obtiene que el único factor con efecto significativo ($p < 0.05$) es la combinación entre el tiempo y el agente nucleófilo, lo que va de acuerdo con el diagrama de Pareto. La tabla tomada del software, se presenta en la Figura 9. Esto puede deberse a que la reacción que se lleva a cabo es reversible, al aumentar el tiempo y la cantidad de disolvente, el producto formado podría estar reaccionando de nuevo para dar cadenas más largas, en vez de llegar a la formación del dímero bis-hidroxietilentereftalado o los monómeros de partida. El valor obtenido de p para el modelo, indica de manera general, que las condiciones analizadas para los factores estudiados, no tienen efecto significativo en la cantidad de producto insoluble obtenido.

Response	1	Rendimiento				
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2199.47	7	314.21	2.05	0.1104	not significant
A-Tiempo	21.97	1	21.97	0.14	0.7097	
B-Dis.	54.41	1	254.41	1.66	0.2155	
C-Cat.	103.67	1	103.67	0.68	0.4225	
AB	867.12	1	867.12	5.67	0.0300	
AC	17.61	1	17.61	0.12	0.7388	
BC	256.50	1	256.50	1.68	0.2137	
ABC	678.19	1	678.19	4.43	0.0514	
Pure Error	2447.23	16	152.95			
Cor Total	4646.70	23				

Figura 9. ANOVA para la degradación de PET con etilenglicol para el rendimiento de productos insolubles.

En la Figura 10, se presentan los gráficos de superficie de respuesta para el rendimiento para los dos catalizadores estudiados. En dichos gráficos se observa que el acetato de zinc produce una respuesta mayor que el acetato de sodio, además para éste último, no se aprecia una diferencia significativa para ninguna de las condiciones realizadas. Por otro lado, el acetato de zinc produce un aumento en la respuesta al aumentar el tiempo de reacción de 4 a 6 horas, utilizando una menor cantidad de disolvente. No existe una mejora significativa estadística al utilizar el acetato de sodio bajo las condiciones estudiadas, el cual fue utilizado en este proyecto para determinar si se obtenían mejores resultados que con acetato de zinc tal y como reportaron Shukla¹⁷ en 2002 y López-Fonseca¹⁸ con acetato de zinc para etilenglicol y Shamsi en 2008²¹ para la degradación con etanolamina.

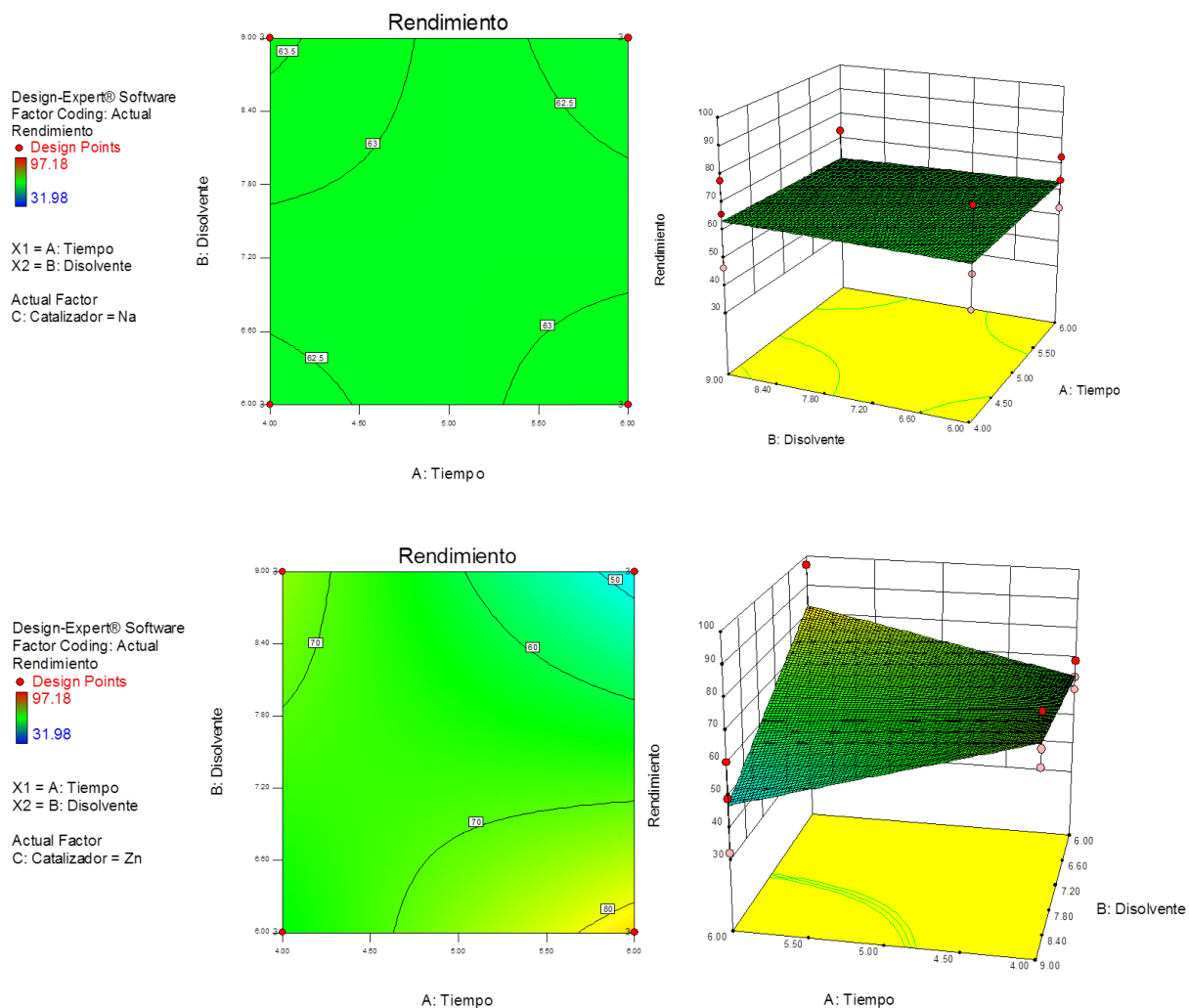


Figura 10. Gráficos de superficie de respuesta del rendimiento en la degradación con etilenglicol. a) acetato de sodio; b) acetato de zinc.

Caracterización

Para la caracterización del producto obtenido, se realizaron experimentos bajo las condiciones que dieron la mejor respuesta: seis horas de reacción, 6 g de etilenglicol por gramo de PET y 5% en peso de acetato de zinc como catalizador. El producto se purificó redisolviendo en agua caliente y precipitando en frío.

En la Figura 11 se presenta el espectro infrarrojo del producto obtenido, en el cual se puede observar la banda que corresponde al estiramiento de tensión del enlace O-H a 3435 cm^{-1} y la del estiramiento C=O del grupo éster en 1713 cm^{-1} . El resto de las señales en el espectro IR se resumen en la Tabla 4 y corresponden a las señales de los grupos funcionales esperados según el mecanismo de degradación de PET.

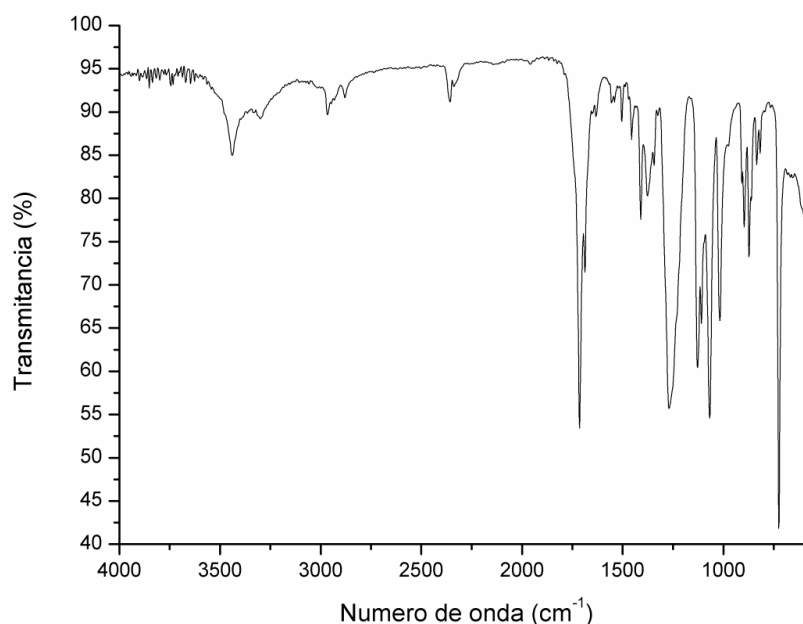


Figura 11. Espectro de Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etilenglicol.

Tabla 4. Asignación de las bandas de IR para el producto de degradación de PET con etilenglicol.

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Tipo de vibración
3435	Tensión O-H
2945	Tensión C-H
1713, 1686	Alargamiento C=O
1409	Alargamiento O-H
1271	Tensión C-O
1065	Tensión C-OH
723	Alargamiento C=C

En la Figura 12 se presenta el espectro de ^1H RMN del mismo producto, y en la Tabla 5 la asignación de las señales obtenidas en el espectro.

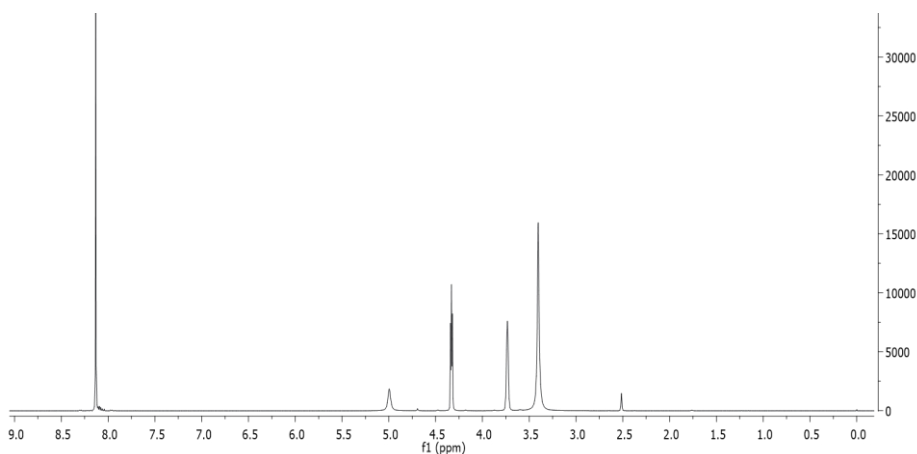


Figura 12. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilenglicol (DMSO, 500MHz).

En el espectro se observan seis señales, una correspondiente al DMSO deuterado en el cual fue realizado el análisis a 2.5 ppm y otra que se puede atribuir a la presencia de agua por humedad en la muestra en 4.3 ppm. Las señales restantes, corresponden a protones presentes en los grupos funcionales que se obtuvieron en el producto final. Se observan dos señales que corresponden a protones de grupos metilenos, uno de ellos unidos a un grupo hidroxilo (3.4 ppm) y el otro unido a un grupo éster (3.7 ppm). El protón de un grupo hidroxilo se puede identificar a 5.0 ppm y los protones de grupos aromático alrededor de 8.0 ppm. Estas señales coinciden con los grupos funcionales encontrados en el espectro IR.

Tabla 5. Asignación de las señales de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilenglicol (DMSO, 500MHz).

Señal	δ (ppm)
DMSO (disolvente)	2.5
$\text{CH}_2\text{-OH}$	3.4
COO-C-H_2	3.7
H_2O (muestra)	4.3
O-H	5.0
C=C-H	8.2

En la Figura 13, se presenta el termograma de DSC del producto de la degradación de PET con EG, en el cual se observa una absorción endotérmica a una temperatura aproximada de 106°C , además de tener una entalpía de 148.79 J/g , la cual corresponde a la temperatura de fusión del compuesto obtenido. De acuerdo a los resultados de esta caracterización y a diversos autores¹⁷⁻¹⁹, se asume que el producto obtenido en esta degradación es el bis-(2-hidroxietilen)tereftalato, cuya estructura se presenta en la Figura 14.

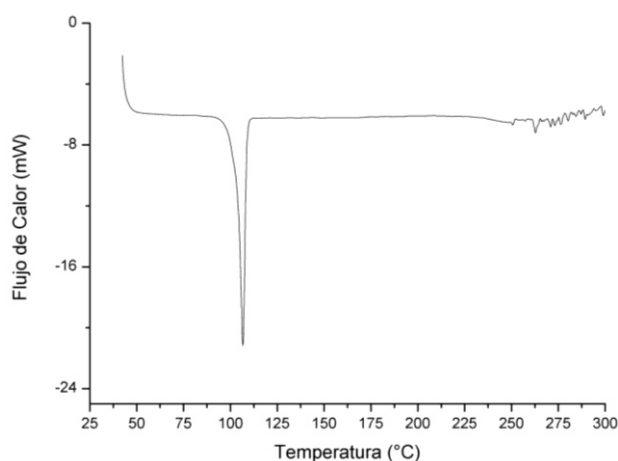


Figura 13. Termograma de DSC del bis-(2-hidroxietilen)tereftalato (25-300°C, 10°C/min).

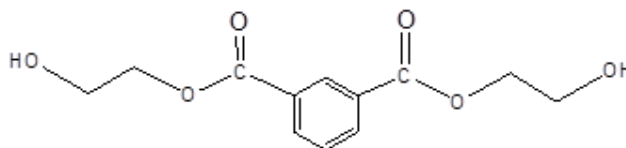


Figura 14. Estructura del bis-(2-hidroxietilen)tereftalato.

La estabilidad térmica del producto obtenido, se presenta en el termograma de la Figura 15, en donde se observa que aproximadamente a 190 °C, inicia una pérdida importante de masa, que corresponde casi al 20%, para continuar constante hasta casi los 400°C, lo que sugiere que los grupos –OH terminales de diferentes cadenas se unen para la formación de éter, eliminando moléculas de agua. Posteriormente a 450 °C empieza una descomposición hasta perder el 95% de masa que según autores se debe a la formación de anhídridos eliminando CO₂⁴⁰.

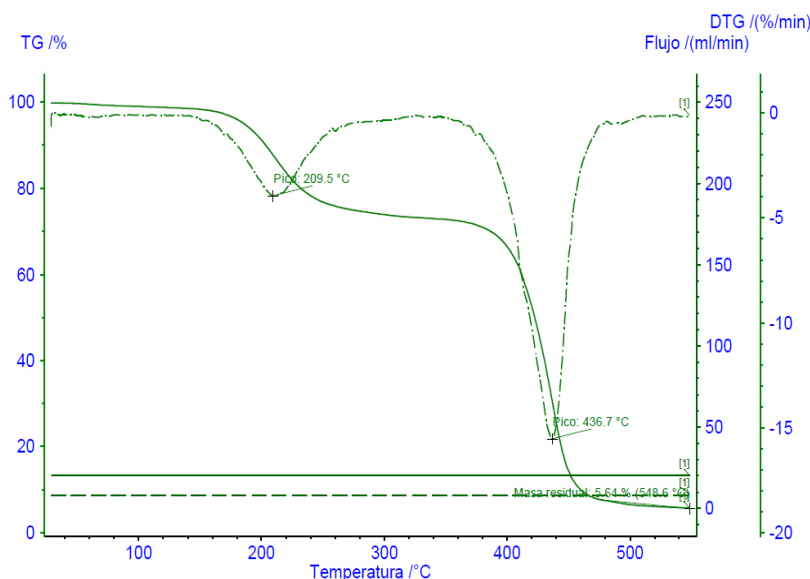


Figura 15. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etilenglicol.

En el análisis por GPC para la determinación de la masa molecular revela que la muestra posee M_w de 383 g/ mol, con una polidispersidad de 1.087, lo que revela que no existen una gran cantidad de cadenas de diferente longitud.

El punto de carga cero del producto obtenido, según la Figura 16, fue de 7.1, lo que indica que por debajo de este valor de pH, los grupos funcionales se encuentran cargado positivamente y al ser superior de manera negativa.

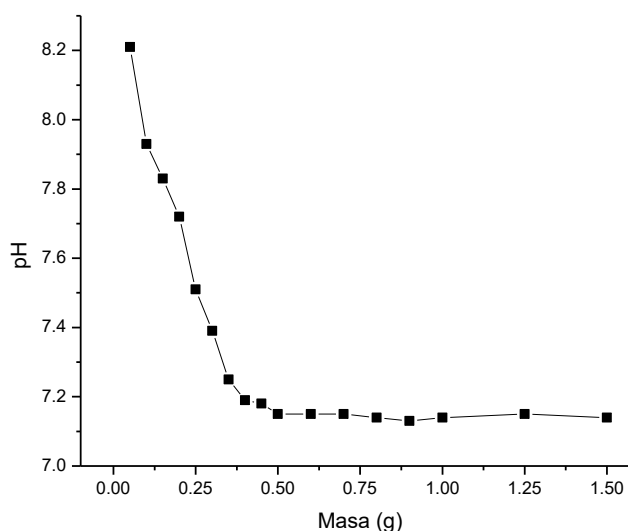


Figura 16. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EG.

4.1.2 Degradación con etilendiamina

Diseño de experimentos

En las reacciones de degradación con etilendiamina el PET se degradó completamente y se obtuvo un polvo insoluble en agua de color blanco a amarillo. La media y desviación estándar de los resultados obtenidos, se presentan en la Tabla 6, en la cual se observa que al degradar PET con etilendiamina se obtiene un menor porcentaje de rendimiento de

productos insolubles que con etilenglicol, esto puede deberse a que la mayoría de las cadenas obtenidas de la degradación son solubles en agua²⁵. Las condiciones bajo las que se obtuvo una mayor cantidad de productos insolubles fueron 6 h de reacción, utilizando acetato de zinc como catalizador y relación de agente nucleófilo:PET 9:1.

Mediante un diagrama de Pareto obtenido del software utilizado, se determinaron los efectos positivos y negativos, los cuales se muestran en la Figura 17 y se observa que ninguno de los factores presentan un efecto significativo en la respuesta y que ligeramente afectan positivamente, excepto la combinación de catalizador y agente nucleófilo, los cuales proporcionan un efecto negativo, pero mucho menor que los efectos positivos sobre la respuesta. La combinación de los tres factores es la que presenta un efecto mayor.

Tabla 6. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etilendiamina.

Tiempo (h)	Relación AN:PET	Catalizador	% Insolubles \bar{X}	Desviación estándar s
4	6:1	NaOAc	29.29	2.92
4	6:1	Zn(OAc) ₂	37.63	16.12
4	9:1	NaOAc	37.37	15.13
4	9:1	Zn(OAc) ₂	26.06	8.15
6	6:1	NaOAc	34.68	9.62
6	6:1	Zn(OAc) ₂	32.89	3.21
6	9:1	NaOAc	30.96	10.04
6	9:1	Zn(OAc) ₂	42.83	11.83

Design-Expert® Software
Rendimiento

A: Tiempo
B: Disolvente
C: Catalizador
■ Positive Effects
■ Negative Effects

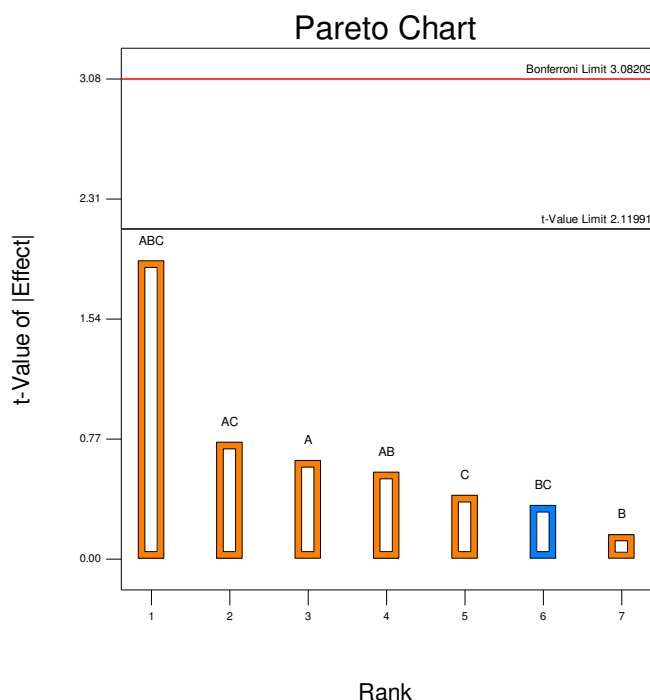


Figura 17. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación con etilendiamina para el rendimiento de productos insolubles.

Se realizó un test de normalidad de Shapiro-Wilk, en el que se obtuvo un valor de probabilidad de 0.911 lo que asume la normalidad en los resultados obtenidos para la realización del análisis de ANOVA, el cual confirma que ninguno de los factores estudiados presentan efecto significativo al tener valores de probabilidad $p > 0.05$, cuyos valores obtenidos se presentan en la Figura 18, tomada del software.

Response 1	Rendimiento					
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	595.96	7	85.14	0.75	0.6345	not significant
A-Tiempo	45.51	1	45.51	0.40	0.5353	
B-Dis.	2.79	1	2.79	0.025	0.8772	
C-Cat.	19.03	1	19.03	0.17	0.6875	
AB	35.36	1	35.36	0.31	0.5843	
AC	63.86	1	63.86	0.56	0.4639	
BC	13.49	1	13.49	0.12	0.7347	
ABC	415.92	1	415.92	3.67	0.0735	
Pure Error	1814.27	16	113.39			
Cor Total	2410.23	23				

Figura 18. ANOVA para la degradación de PET con etilendiamina para el rendimiento de productos insolubles.

En la Figura 19, se presentan los gráficos de superficie de respuesta sobre rendimiento para los dos catalizadores estudiados. En dichos gráficos se puede observar que no existe diferencia significativa en los resultados obtenidos al utilizar acetato de zinc con respecto al acetato de sodio. Sin embargo, el acetato de zinc produce un aumento en la respuesta al aumentar el tiempo de reacción de cuatro a seis horas, utilizando una menor cantidad de agente nucleófilo. Estos dos catalizadores no han sido estudiados para la degradación con etilendiamina, por lo que se destaca que al utilizarlos se disminuye el tiempo de reacción, comparado con lo reportado por Hoang²⁵ en donde necesitaron cerca de 17 horas para la obtención de las dos fracciones de PET degradado. El uso de acetato de zinc había sido previamente estudiado al degradar PET con amoníaco, sin embargo, para la degradación completa se utilizaron 15 días a temperatura ambiente²³, por lo que los tiempos de degradación analizados en este proyecto, presentan una disminución importante para el proceso de degradación por aminólisis, ya que al tiempo estudiado se obtiene una degradación de 100%.

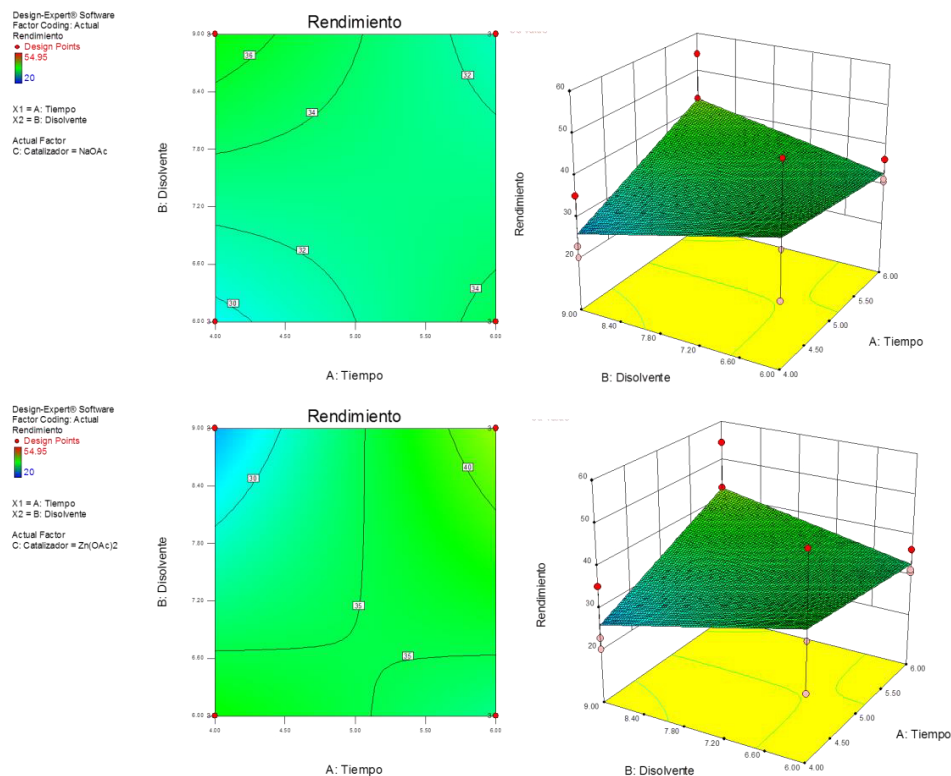


Figura 19. Gráficos de superficie de respuesta del Rendimiento en la degradación con etilendiamina.
a) acetato de sodio; b) acetato de zinc.

Caracterización

La caracterización del producto obtenido se realizó con el producto obtenido con el experimento a 6 h de reacción, 9 g de EDA por gramo de PET y 5% p/p de acetato de zinc como catalizador.

En la Figura 20 se presenta el espectro IR del producto correspondiente a dicho experimento y en la

Tabla 7, la asignación de las señales principales.

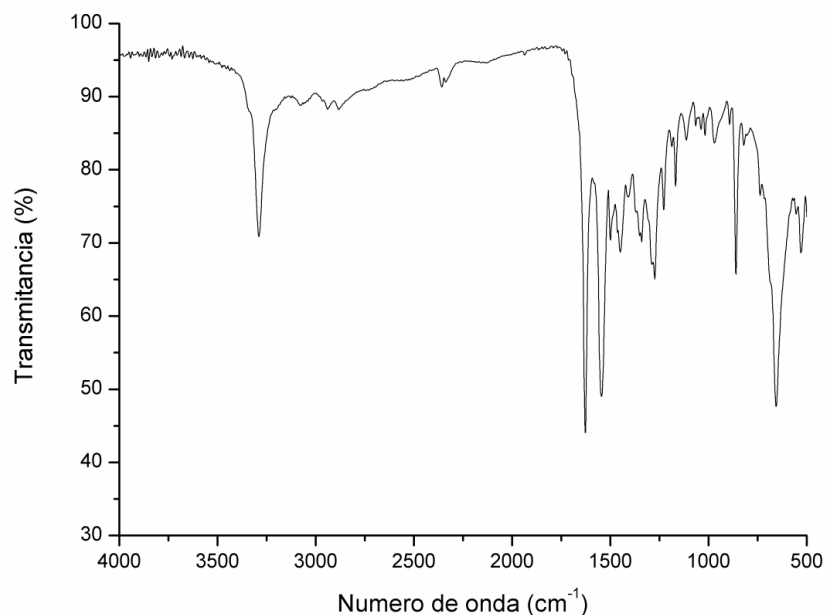


Figura 20. Espectro de Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etilendiamina.

En el espectro se observa una señal a 3285 cm^{-1} , la cual corresponde al enlace de tensión de enlace N-H del grupo amina, así como la tensión del enlace C-H de los grupos metileno a 2945 cm^{-1} . También se encuentra presente la banda que corresponde al estiramiento del enlace C=O del grupo éster a 1716 cm^{-1} y la del O=C-N proveniente del grupo amida en 1626 cm^{-1} , lo que indica que los grupos funcionales presentes en el producto final corresponden a los esperados, ya que la degradación se llevó a cabo por aminólisis.

Tabla 7. Asignación de las señales de IR para el producto de degradación de PET con etilendiamina.

ν (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3285	Tensión O-H
2945	Tensión C-H
1716	Alargamiento C=O
1626	Alargamiento N-C=O
1541	Flexión N-H
1409	Flexión C-H
1271	Tensión C-O
1089	Tensión C-N
860	Alargamiento C=C
652	Flexión simétrica N-H

En la Figura 21 se presenta el espectro de ¹HRMN de protón y en la Tabla 8 las señales asignadas del producto de la degradación con etilendiamina, disuelta en DMSO. En el espectro se observan las señales que corresponden a protones de grupos metilenos, uno de ellos unidos a una amina primaria a 3.3 ppm y el otro unido a un grupo amida presente a 3.4 ppm. A 2.7 ppm se aprecia un triplete, el cual puede asignarse a los grupos hidroxilo que reaccionaron con el etilenglicol liberado. Los protones de grupos aromáticos se pueden identificar en torno a 7.9 ppm y la señal del protón de la amida primaria a 8.5 ppm. Las señales encontradas coinciden a los grupos funcionales del espectro IR lo que indica que la degradación por aminólisis se llevó a cabo.

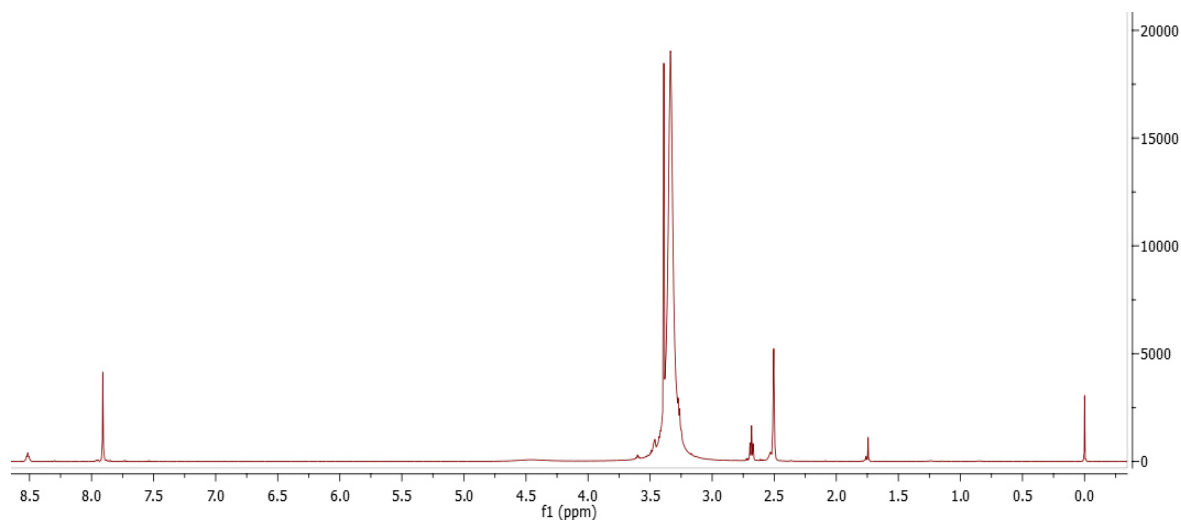


Figura 21. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilendiamina (DMSO, 500MHz).

Tabla 8. Asignación de las bandas de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etilendiamina (DMSO, 500MHz).

Señal	δ (ppm)
DMSO (disolvente)	2.5
$\text{CH}_2\text{-OH}$	2.7
$\text{NH}_2\text{-CH}_2$	3.3
CONH-CH_2	3.4
C=C-H	7.9
CO-NH	8.5

En la Figura 22 se presenta el termograma de DSC del producto de la degradación con etilendiamina, en el cual se observa alrededor de 102°C un proceso de absorción endotérmica con entalpía (ΔH°) de 66.20 J/g, así como otra absorción a 328°C con $\Delta H^\circ=194.88$ J/g, lo cual nos indica que en la muestra obtenida tiene diferente mezcla de productos.

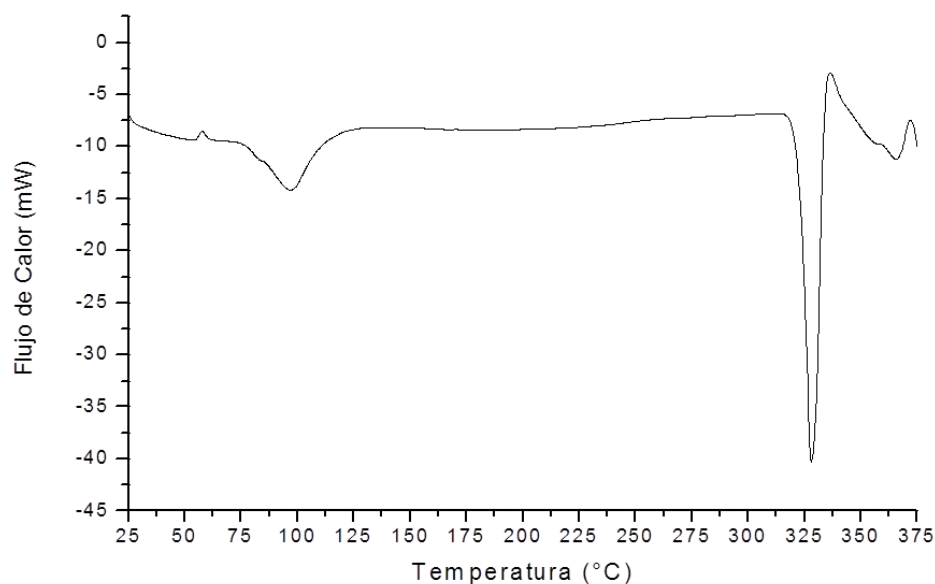


Figura 22. Termograma de DSC del producto de la degradación con etilendiamina (25-400°C, 10°C/min).

Se determinó la estabilidad térmica del producto obtenido mediante TGA, y el termograma obtenido se presenta en la Figura 23, en donde se observa ligera pérdida de peso que corresponde al 20% en el intervalo de 100 a 150 °C, la cual puede atribuirse a humedad presente en la muestra. Cerca de 315 °C se aprecia una pérdida de masa significativa, la cual continúa hasta la descomposición del 40% material aproximadamente a 410 °C. El comportamiento térmico corresponde al rango de descomposición de aminas, que es de 200-400 °C. Las amidas se descomponen térmicamente formando nitrilos, que a su vez forman aminas primarias, en ambas transiciones liberando H_2 , para dar lugar a la formación de aminoalcanos^{41,42}.

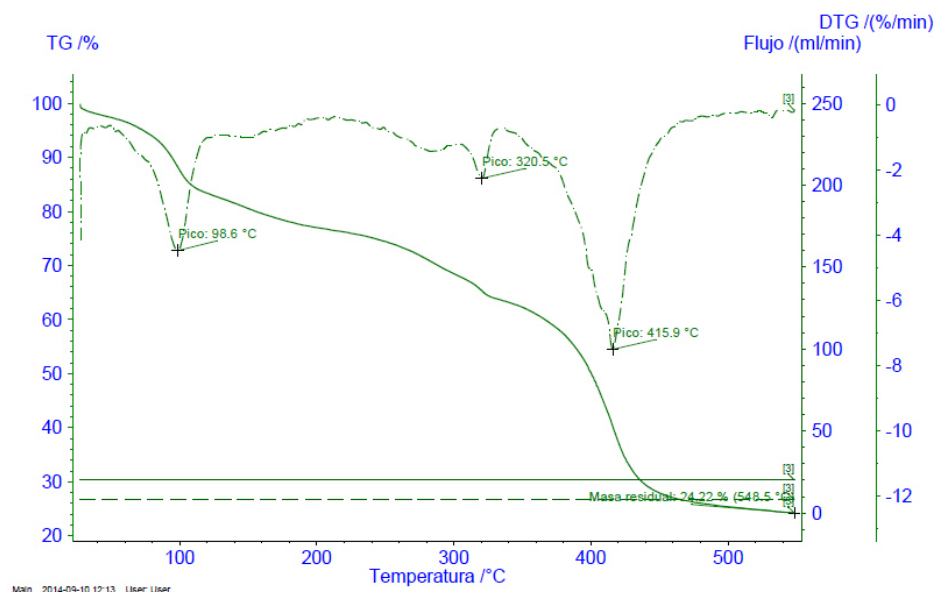


Figura 23. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etilendiamina (25-550°C, 10°C/min).

El resultado obtenido por GPC indica que $M_w=572$ g/mol, con una polidispersidad de 1.54. Estos resultados en conjunto con las señales obtenidas por DSC, indican que el producto está compuesto por una mezcla de cadenas de diferente tamaño y diferentes propiedades térmicas y corresponde a los reportado según Hoang en el 2013, a cadenas obtenidas de pentámeros y heptámeros²⁵. La posible estructura, con base en los resultados de caracterización, se presenta en la Figura 24.

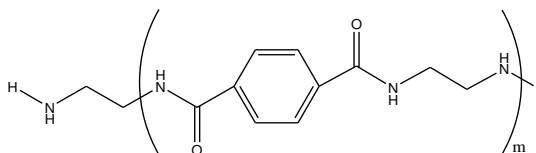


Figura 24. Estructura de los productos de degradación obtenidos de la degradación de PET con etilendiamina ($m \approx 2$).

Se determinó el PCC para el producto de degradación con EDA y el gráfico obtenido se presenta en la Figura 25, en el cual se observa que el punto neutral de cargas es a pH 8.4. Se espera que bajo este valor de pH los grupos funcionales se encuentren cargados positivamente.

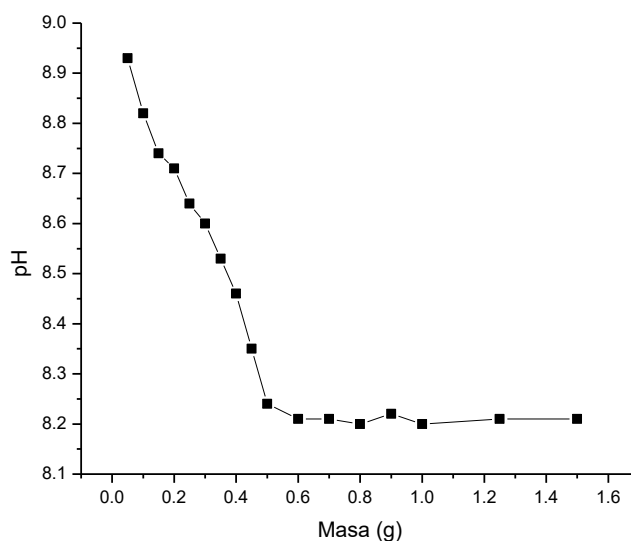


Figura 25. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EDA.

4.1.3 Degradación con etanolamina

Diseño de experimentos

De igual manera que para el EG y la EDA, se llevó a cabo el diseño de experimentos factorial 2^3 , para el estudio de la influencia de los factores propuestos y se obtuvo una degradación completa del PET. Las reacciones con EA produjeron un polvo color blanco. La media y desviación del rendimiento obtenido, se presenta en la Tabla 9, en la cual se observa que las mejores condiciones para la obtención de una mayor cantidad de

productos insolubles es a seis horas de reacción, 6 g de disolvente y acetato de zinc como catalizador.

Tabla 9. Resultados de los experimentos de degradación de PET con etanolamina.

Tiempo (h)	Relación AN:PET	Catalizador	% Insolubles	Desviación estándar s
4	6:1	NaOAc	86.80	3.82
4	6:1	Zn(OAc) ₂	89.83	1.72
4	9:1	NaOAc	77.27	3.35
4	9:1	Zn(OAc) ₂	74.56	4.47
6	6:1	NaOAc	94.02	2.72
6	6:1	Zn(OAc) ₂	97.49	1.62
6	9:1	NaOAc	84.44	3.95
6	9:1	Zn(OAc) ₂	87.17	2.60

Mediante un diagrama de Pareto obtenido del software utilizado, se determinaron los efectos positivos y negativos, los cuales se muestran en la Figura 26, en la cual se observa que la cantidad de etanolamina y el tiempo son los efectos significativos. Mientras que el tiempo lo hace positivamente, el disolvente afecta de manera negativa y en mayor significación. Como se comentó anteriormente, el exceso del nucleófilo en el medio, puede estar favoreciendo de nuevo la formación de cadenas más largas, disminuyendo la obtención del producto de interés. El test de normalidad dio respuesta positiva, al obtener un valor de probabilidad de 0.128, por lo que se asume que los resultados presentan una distribución normal, dando pie al análisis de varianza el cual coincide con el estadístico t de significancia, al arrojar valores de probabilidad menores a 0.05 para tiempo y etanolamina (Figura 27).

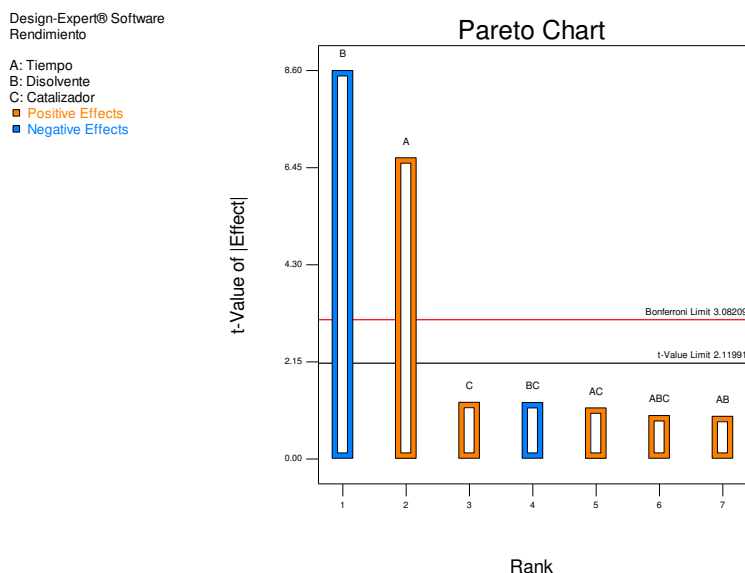


Figura 26. Diagrama de Pareto para los efectos sobre la degradación con etanolamina para el rendimiento de productos insolubles.

Response	1	Rendimiento				
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1262.92	7	180.42	17.79	< 0.0001	significant
A-Tiempo	450.49	1	450.49	44.42	< 0.0001	
B-Dis.	749.28	1	749.28	73.87	< 0.0001	
C-Cat.	15.94	1	15.94	1.57	0.2280	
AB	9.05	1	9.05	0.89	0.3588	
AC	12.97	1	12.97	1.28	0.2749	
BC	15.81	1	15.81	1.56	0.2298	
ABC	9.38	1	9.38	0.92	0.3507	
Pure Error	162.28	16	10.14			
Cor Total	1425.21	23				

Figura 27. ANOVA para la degradación de PET con etanolamina para el rendimiento de productos insolubles.

En la Figura 28 se presentan los gráficos de superficie de respuesta en el rendimiento de los dos catalizadores estudiados. Se puede observar que el acetato de zinc produce una respuesta mayor que el acetato de sodio. Este efecto se presentó de manera

general para los tres agentes degradantes estudiados. La fuerza metálica del zinc para deslocalizar la carga del enlace éster del PET es mayor que el sodio, lo que favorece el ataque nucleofílico al grupo carbonilo, permitiendo la degradación^{20,22}.

Esos resultados coinciden con la investigación recientemente publicada, en la que se determina que el acetato de zinc produce una buena respuesta para la degradación con etanolamina⁴³, sin embargo el tiempo utilizado es mayor comparado a los realizados en nuestros experimentos, lo cual se demostró con el diseño de experimentos que al disminuir el tiempo de reacción, se obtiene un mayor rendimiento en la degradación.

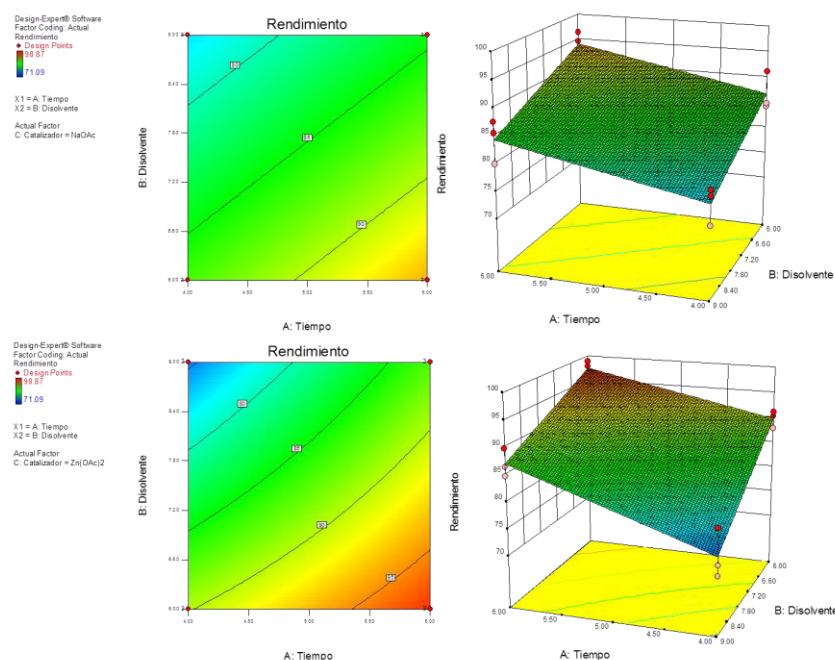


Figura 28. Gráficos de superficie de respuesta del Rendimiento en la degradación con etanolamina. a) acetato de sodio; b) acetato de zinc.

Caracterización

Los productos que se caracterizaron se obtuvieron bajo las siguientes condiciones: seis horas de reacción, 6 g de etilenglicol por gramo de PET y 5% peso de acetato de zinc

como catalizador, debido a que fueron en las que se obtuvo una mayor cantidad de productos insolubles en agua.

En la Figura 29 se presenta el espectro de infrarrojo del producto obtenido y la asignación de las señales en la Tabla 10. En el espectro se identifican las señales que corresponden a la tensión de enlace entre N-H a 3359 cm^{-1} , la tensión de enlace C-H de los grupos metilenos a 2948 cm^{-1} . Además se presentan las señales de alargamiento de los enlace C=O y N-C=O a 1615 y 1551 cm^{-1} . La señal presente a 1051 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace HO-C. Las vibraciones de alargamiento del enlace C=C de los grupos aromáticos presentes se encuentran a 730 cm^{-1} . Estas señales concuerdan con los grupos funcionales esperados, ya que la presencia de las señales con nitrógeno confirma que la reacción por aminólisis degradó al PET.

Tabla 10. Asignación de las bandas de IR para el producto de degradación de PET con etanolamina.

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Tipo de vibración
3262	Tensión N-H
3279	
2952	Tensión C-H
1617, 1551	Alargamiento C=O
1431	Alargamiento O-H
1209	Tensión C-O
1051	Tensión C-OH
724	Alargamiento C=C

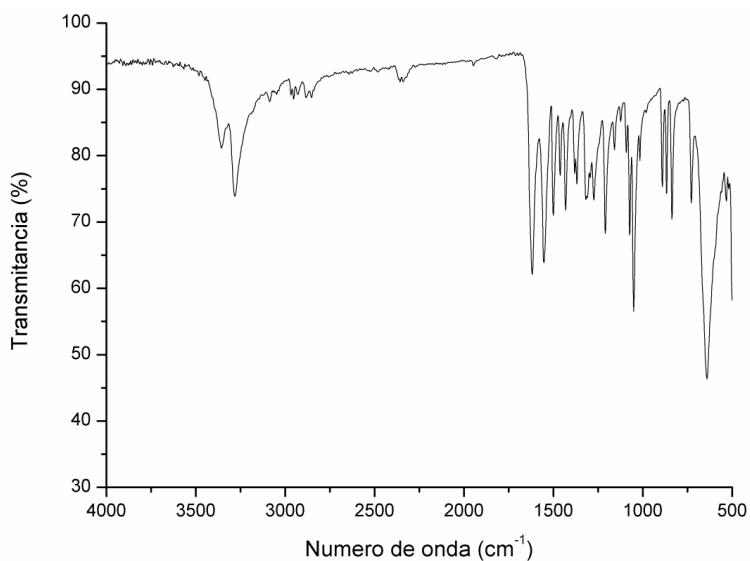


Figura 29. Espectro Infrarrojo del producto de la degradación de PET con etanolamina.

En la Figura 30 se presenta el espectro de $^1\text{HMRN}$ y en la Tabla 11 se asignan las señales presentes en la imagen. En el espectro se destaca la señal del protón de la amida a 8.5 ppm y un triplete a 4.7 ppm que se asigna a un grupo hidroxilo unido a un grupo CH_2 . También se encuentran dos señales aproximadamente a 3.4 y 3.5 ppm, los cuales corresponden a protones de grupos metilenos unidos al hidroxilo y amida respectivamente, y las de los protones del anillo aromático a 7.9 ppm. De acuerdo a los grupos funcionales encontrados, se asume que el producto que se obtuvo de la degradación con etanolamina es la diamida. Estas señales corresponden a los grupos funcionales encontrados en el espectro de IR.

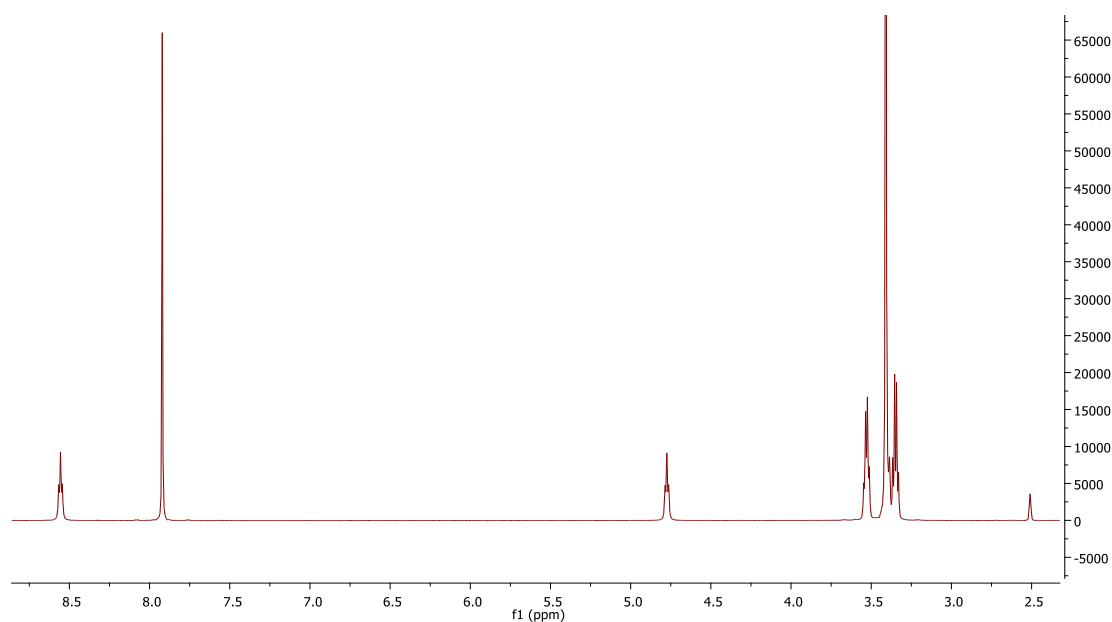


Figura 30. Espectro de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etanolamina (DMSO, 500MHz).

Tabla 11. Asignación de las bandas de ^1H RMN del producto de la degradación de PET con etanolamina (DMSO, 500MHz).

Señal	δ (ppm)
DMSO (disolvente)	2.5
$\text{CH}_2\text{-OH}$	3.3
CONH-CH_2	3.5
O-H	4.7
C=C-H	7.9
CO-NH	8.5

En la Figura 31, se presenta el termograma del producto de la degradación con etanolamina, en el cual se observan dos procesos endotérmicos, una a 195°C ($\Delta H^\circ = 31.57 \text{ J/g}$) y otra a 235°C ($\Delta H^\circ = 38.56 \text{ J/g}$), las cuales pueden corresponder a la temperatura de fusión. Además en 320°C se presenta una transición exotérmica con entalpía de $\Delta H^\circ = -$

37.91 J/g, la cual se puede deber a procesos de oxidación y descomposición de los compuestos obtenidos.

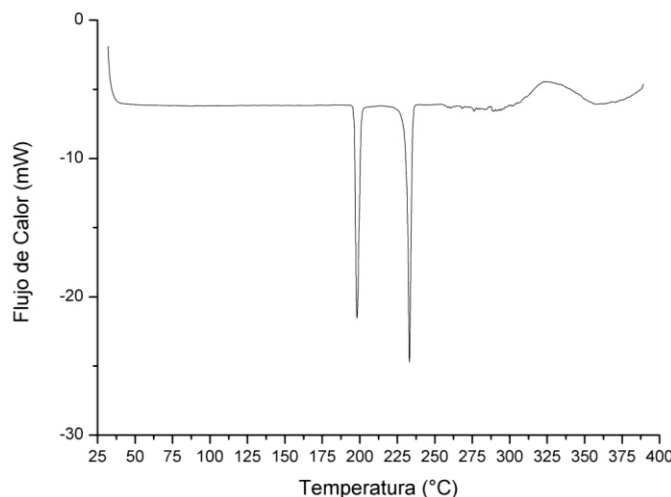


Figura 31. Termograma de DSC de los productos obtenidos de la degradación de PET con etanolamina (25-300°C, 10°C/min).

De acuerdo a estas transiciones, se puede pensar que la reacción del PET con etanolamina, está dando lugar a la formación de dos compuestos con diferentes puntos de fusión. Uno de los productos obtenidos, podría ser la diamida (identificada en los espectros de IR y ^1H RMN), mientras que el otro podría ser un diéster con aminas primarias terminales, las cuales no pudieron ser detectadas en el espectro de resonancia debido a que pueden encontrarse apantalladas, así mismo, los protones de los grupos metilenos, se encuentran entre las señales presentes entre 3 y 4 ppm.

La estabilidad térmica del producto obtenido se presenta en el termograma de la Figura 32, en donde se observa que de 250 a 400 °C comienza la pérdida de masa hasta un 60% del inicial. Estas pérdidas de masa son similares a las presentadas en la Figura 23 de la degradación con EDA, en donde se forman nitrilos y alcanolaminas.

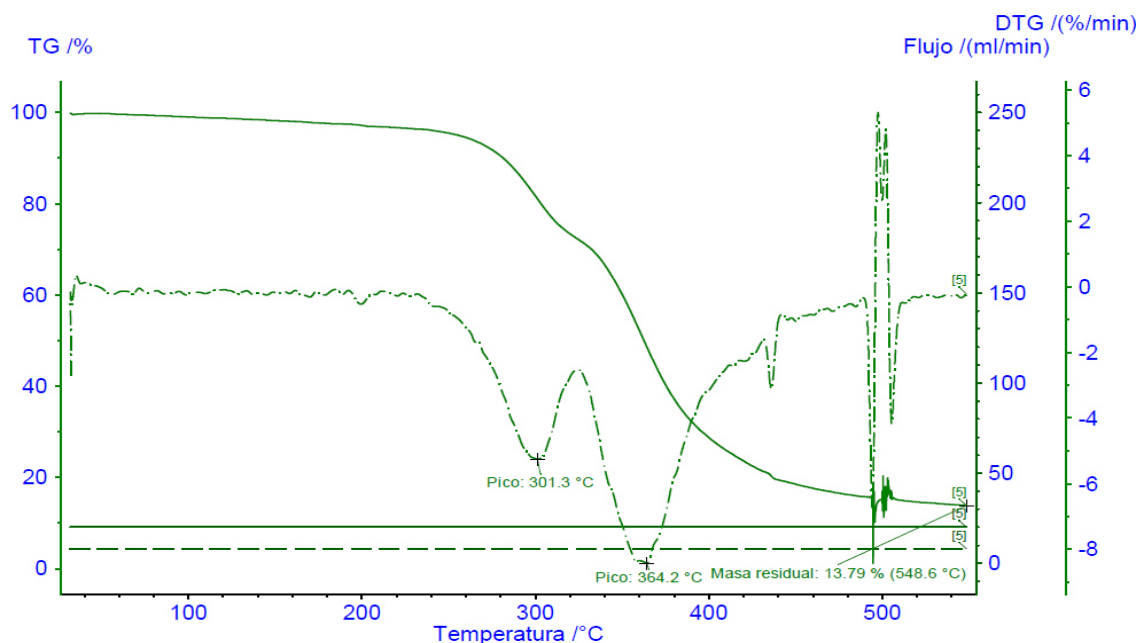


Figura 32. Termograma de TGA para la descomposición del producto de la degradación de PET con etanolamina.

En el análisis por GPC para la determinación de la masa molecular revela que la muestra posee M_w de 494 g/ mol, con una polidispersidad de 1.29 por lo que se infiere que puede estar formado por dos unidades repetitivas. Las estructuras propuestas se presentan en la Figura 33.

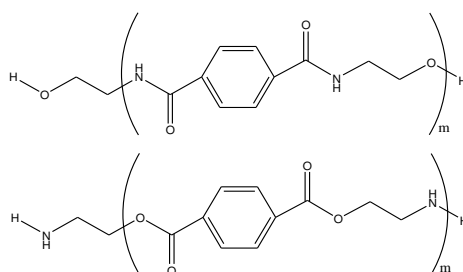


Figura 33. Estructuras propuestas de los productos de degradación de PET con etanolamina.

El gráfico para la determinación del PCC se presenta en la Figura 34, en la que se determinó que por debajo de 7.4 el producto de la degradación con EA se encuentra

cargado de manera positiva. Este valor se compara con los obtenidos en la degradación de PET con los otros dos agentes nucleófilos y se observa que se encuentra entre ellos. La presencia de los hidroxilos terminales, provoca que el PCC sea más cercano al degradado con EG, ya que si tuviera un mayor contenido de diésteres, se asemejaría al degradado con EDA que es más básico por efecto de las aminas terminales.

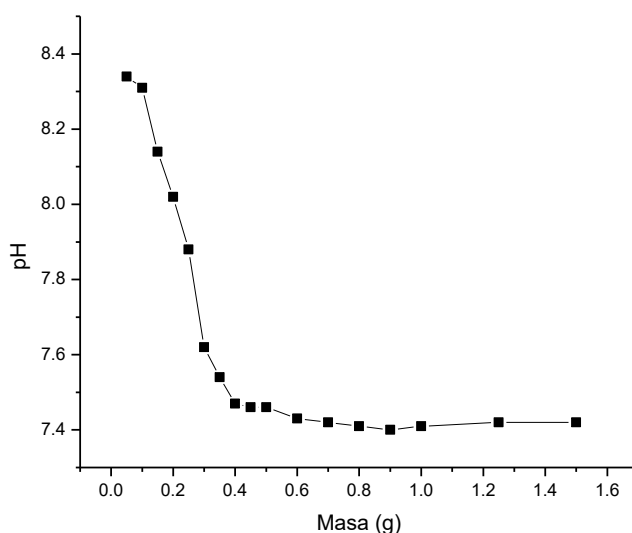


Figura 34. Gráfico de masa vs pH para determinación del PCC del producto de la degradación de PET con EA.

Se realizó un análisis comparativo del tiempo de degradación con los tres agentes nucleófilos utilizados con respecto a los porcentajes de degradación y el rendimiento de los productos insolubles obtenidos.

En la Figura 35 se observa que con EDA y EA, en el que ambos tienen nitrógeno en su estructura, la degradación se llevó a cabo en menor tiempo que con EG. En el caso de la EA, que contiene ambos grupos funcionales, se puede determinar que principalmente el

ataque al grupo carbonilo del PET se da por aminólisis, logrando la degradación al 100% en menos de una hora, tal y como sucede con la EDA.

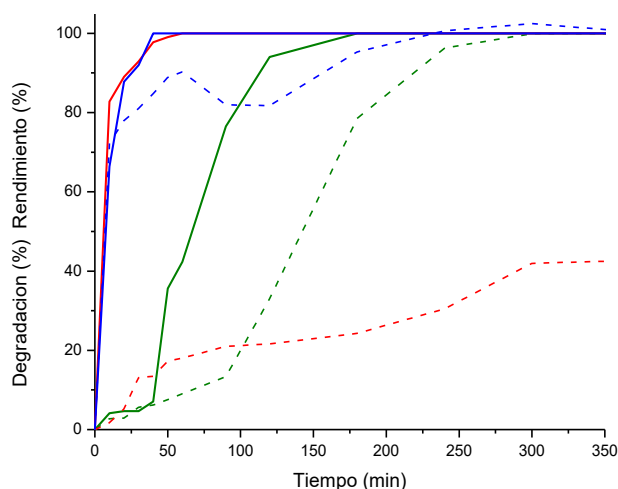


Figura 35. Curvas de tiempos de degradación y rendimiento de productos insolubles de la degradación de PET.

La degradación por aminólisis se lleva a cabo de manera más rápida que por glicólisis debido a que las aminas son bases orgánicas que promueven la degradación del PET de manera más rápida que los alcoholes, por ser menos básicos^{24,42}. Esto concuerda con los resultados presentados en la gráfica 32, ya que la degradación completa de PET con etilenglicol (alcohol) se obtiene en casi tres horas de reacción, siendo más lenta que con etanolamina o etilendiamina (aminas), las cuales degradan al 100% el PET en 45 minutos.

También se dio seguimiento a la obtención de los productos insolubles obtenidos y se observa que los productos de la degradación de PET con EG y EA, obtienen rendimientos altos cercanos al 90 y 98 % a las cuatro horas de reacción. Los productos que se obtienen son insolubles en agua, por lo que su extracción de la mezcla de reacción se da más fácilmente, en comparación con el rendimiento de productos insolubles de la degradación con EDA, que es menor al 50% en cinco horas, ya que se obtienen principalmente una

gran cantidad de compuestos solubles en agua que son de baja masa molecular (<300 g/mol) debido a la alta polaridad de las aminas producidas en el medio de reacción²⁵.

Al tener ya los productos caracterizados e identificados, se realizaron los experimentos de remoción con los iones metálicos.

4.2 Determinación de la capacidad de retención

A continuación se discuten los resultados de la capacidad de retención de los iones Cd(II), Cu(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II) y Pb(II) al estar en contacto con los tres productos de degradación obtenidos, aplicando la técnica en batch. Dichos resultados se discutirán de acuerdo a las diferentes condiciones estudiadas: tiempo de contacto, pH, concentración inicial y temperatura. También se incluye la discusión sobre la remoción aplicando el método en columna analizando la variación del flujo. Se complementa la discusión con un ensayo de competencia con los cationes, mediante ambos métodos de contacto, así como la caracterización de algunos productos para determinar las posibles interacciones entre los iones metálicos y los grupos funcionales de los productos de degradación, los cuales se identifican como DEG para la degradación con etilenglicol, con etilendiamina DEDA y con etanolamina DEA.

4.2.1 Efecto del tiempo de contacto

En la Figura 36 se observan las gráficas obtenidas de los porcentajes de retención de cada ion metálico en estudio (100 mg/L de cada ion), al estar en contacto con los tres diferentes

productos de la degradación de PET en función del tiempo de contacto a 25°C, sin ajuste de pH.

En la Tabla 12 se resume el tiempo a los cuales cada ion metálico alcanzó el máximo de remoción según las gráficas anteriores, en la cual se observa que con DEDA se llevan a cabo de manera más rápida que con DEG y DEA. La presencia de las amidas y aminas primarias terminales hace que interaccionen fuertemente con los metales estudiados, debido a que se comportan como base de Lewis y ceden los electrones disponibles a los iones metálicos, favoreciendo la formación de complejo⁴⁴. El mecanismo de interacción de los metales puede estar más favorecido a los átomos de nitrógeno que al oxígeno, ya que alcanza una retención máxima en menor tiempo para los compuestos que contienen este átomo en grupos amida y amina que el que se degradó con EG.

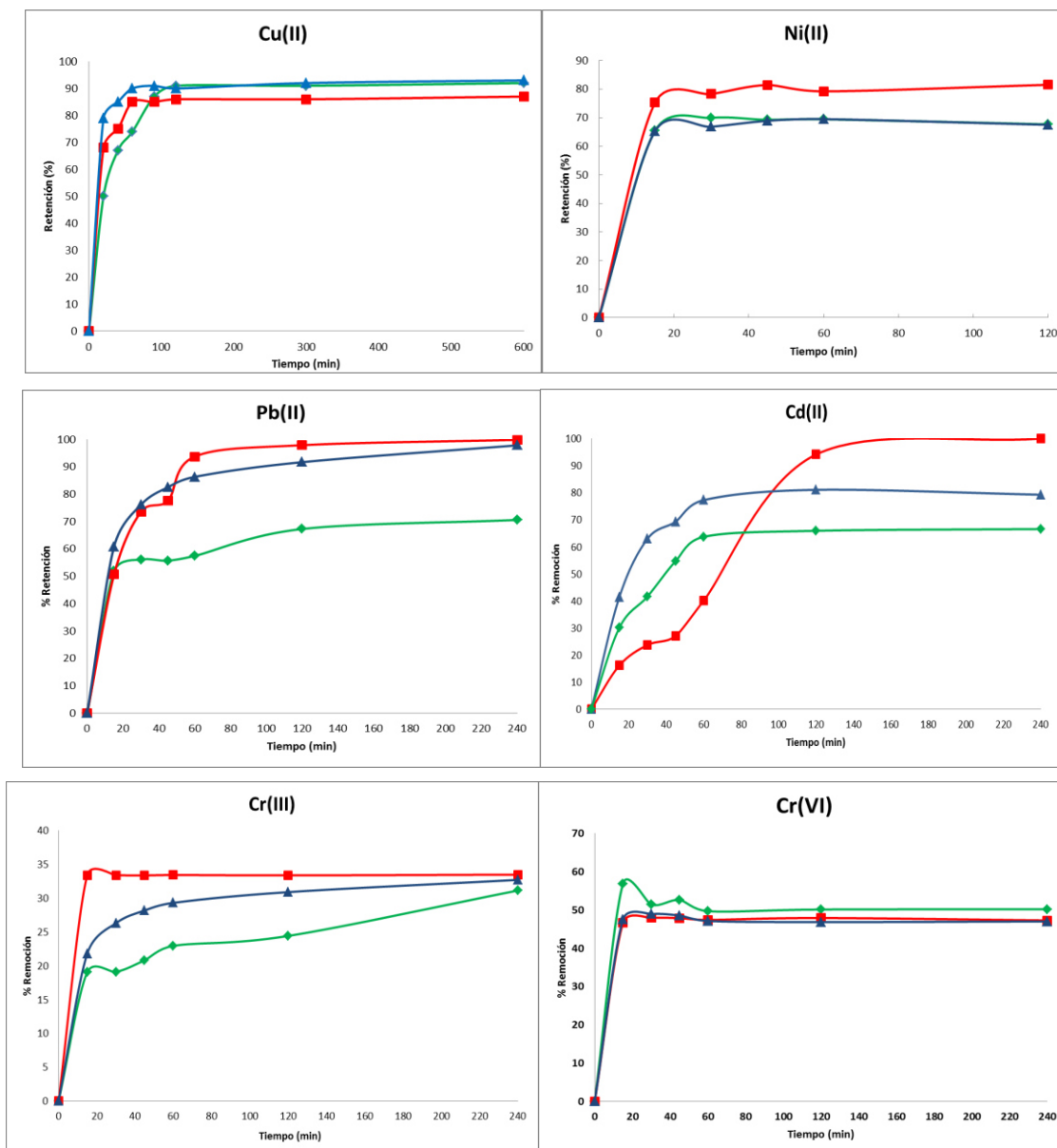


Figura 36. Efecto del tiempo en la retención con productos de la degradación de PET: DEG (verde), DEDA (rojo) DEDA y DEA (azul).

El Cu(II) es retenido con mayor facilidad que los otros iones metálicos divalentes, seguido de Ni(II), Cd(II) y Pb(II), lo cual coincide con el orden en el tamaño del radio iónico: 69, 78, 97 y 120 nm respectivamente.

El Cr(III) tiene el mismo radio iónico que el Cu(II), lo que indica que la carga influye en la retención y ocasiona que se lleve a cabo de manera más lenta, además que se obtiene menor retención que con metales divalentes.

La retención de Cr(VI) se mantiene constante para los tres productos con una remoción cercana al 50% y se alcanza de una manera relativamente más rápida que para los cationes, sobre todo para los productos con aminas presentes, las cuales se encuentran semi-prontonadas y atraen con facilidad al cromato.

En las gráficas también se observa como la remoción con DEDA de Ni(II), Pb(II), Cd(II) y Cr(III), es mayor que con DEG y DEA. En el caso de Cu(II) y Cr(VI) no existe una diferencia significativa para los porcentajes obtenidos. Se obtuvo que Pb(II) y Cd(II) son mayormente retenidos bajo las condiciones estudiadas, mientras que el Cr(III) presentó baja capacidad para interaccionar con los productos de la degradación.

Tabla 12. Tiempo en que se alcanza la mayor remoción de iones metálicos con productos de degradación de PET.

Ion metálico	DEG	DEDA	DEA
Cu(II)	30	20	30
Ni(II)	90	60	90
Pb(II)	120	60	60
Cd(II)	120	60	60
Cr(III)	240	30	120
Cr(VI)	60	20	20

4.2.2 Efecto del pH y concentración inicial

Remoción de Cobre(II)

En la Figura 37 se resumen los resultados obtenidos para la retención de Cu(II) variando la concentración inicial y el pH de disolución. Los valores numéricos obtenidos se presentan en el Anexo 1.

En los gráficos se puede observar que la remoción de Cu(II) con DEG es menor a pH ácido. A mayor concentración de protones en el medio, los grupos hidroxilo y carbonilo se encuentran protonados, por lo que a baja concentración de ion metálico no es capaz de romper el equilibrio existente entre el enlace O-H formado que permita la interacción con el Cu(II). Al aumentar la concentración de ion metálico, esta interacción se rompe favoreciendo la interacción entre el oxígeno y el cobre, aumentando la retención.

La capacidad de retención no presenta aumento significativo, a concentración inicial por debajo de 50 mg/, sin embargo, a 100 mg/L se presenta un incremento en la retención, lo que indica que el producto de la degradación con EG es un buen material para la remoción del cobre a concentración alta, además la retención no se ve afectada de manera importante al variar el pH de 5 a 7, donde retiene cerca de 10 mg/g.

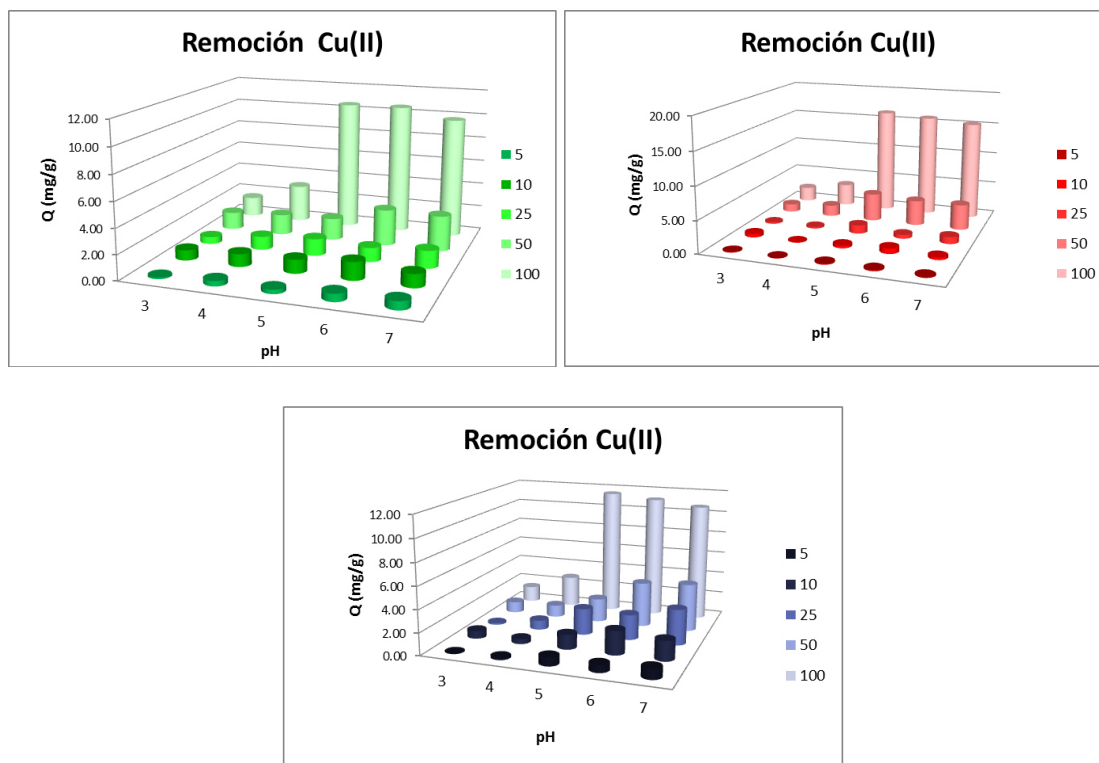


Figura 37. Tendencias en la remoción de Cu(II) con productos de degradación de PET con EG (verde), EDA (rojo) y EA (azul) al variar la concentración inicial y el pH.

En el producto de la degradación de PET con EDA se observan retenciones bajas a pH 3 y 4 en todo el rango de concentración estudiado, lo cual se atribuye a la protonación de los grupos amida y amina presentes que evitan la interacción con el Cu(II). Al aumentar el pH a 5 se aprecia un incremento significativo en la capacidad de retención ya que se retiene poco más de 15 mg/L cuando la concentración inicial es de 100 mg/L. Además, la retención se mantiene constante al aumentar el pH de 5 a 7, por lo que puede ser removido con buenos resultados en este rango, esto debido a que al aumentar el pH los grupos amina se encuentran menos protonados, favoreciendo la interacción entre estos grupos y el Cu(II).

En la retención de Cu(II) con DEA, se observa que los valores de remoción son intermedios a los obtenidas con DEG y DEDA, debido a que presenta los grupos funcionales de ambos, lo que provoca este comportamiento. La preferencia del Cu(II) a interaccionar con los grupos amida o amina se presenta claramente en estos resultados. Se aprecia una clara tendencia a aumentar conforme el pH del medio es menos ácido y no se observa cambio en la remoción a valores de 5 a 7. La disminución de protones en el medio favorece la interacción del ion metálico con los grupos funcionales presentes.

A concentraciones mayores de 10 mg/L, se aprecia que la tendencia en la remoción es la misma, siendo mayor a pH más ácidos, disminuyendo ligeramente al aumentar la concentración, esto se puede deber a la saturación por los protones del medio en los grupos funcionales. Sin embargo, a pH 5 se observa como la tendencia a remover Cu(II) es mayor al aumentar la concentración de ion metálico en el medio. El aumento en la tendencia de remoción al incrementar la concentración, indica que no se ha llegado al punto de saturación de los grupos funcionales del producto de la degradación, por lo que puede seguir capturando iones metálicos del medio.

De los tres productos de la degradación estudiados, se observa que DEDA, presenta mejores propiedades para la retención de Cu(II).

Remoción de Níquel(II)

Los resultados de la retención de Ni(II) se encuentran representados de manera gráfica en la Figura 38.

La retención de Ni(II) a pH ácidos, con los tres productos estudiados resultó baja, esta se ve incrementada respecto aumenta el pH. El DEG y DEDA presentan un mayor retención a pH 6, mientras que con DEA es pH 5. El Ni(II) es estable en el rango de pH estudiado y no forma hidroxocomplejos, pero al aumentar la concentración de ion metálico en el medio, empieza la formación de Ni(OH)_2 lo que disminuye la concentración de metal libre en el medio evitando la interacción con los grupos funcionales de los productos de la degradación.

De igual manera que con el Cu(II), la remoción se ve favorecida al utilizar DEDA a concentraciones por debajo de 50 mg/L, y muy similar con DEG para concentraciones de 100 mg/L. La DEA remueve más Ni(II) del medio que DEG, lo que indica que las amidas formadas durante la degradación promueven la remoción en comparación con los hidroxilos, ya que presentan un carácter de basicidad más alto, lo que permite que interaccionen de mejor manera que los OH del glicol.

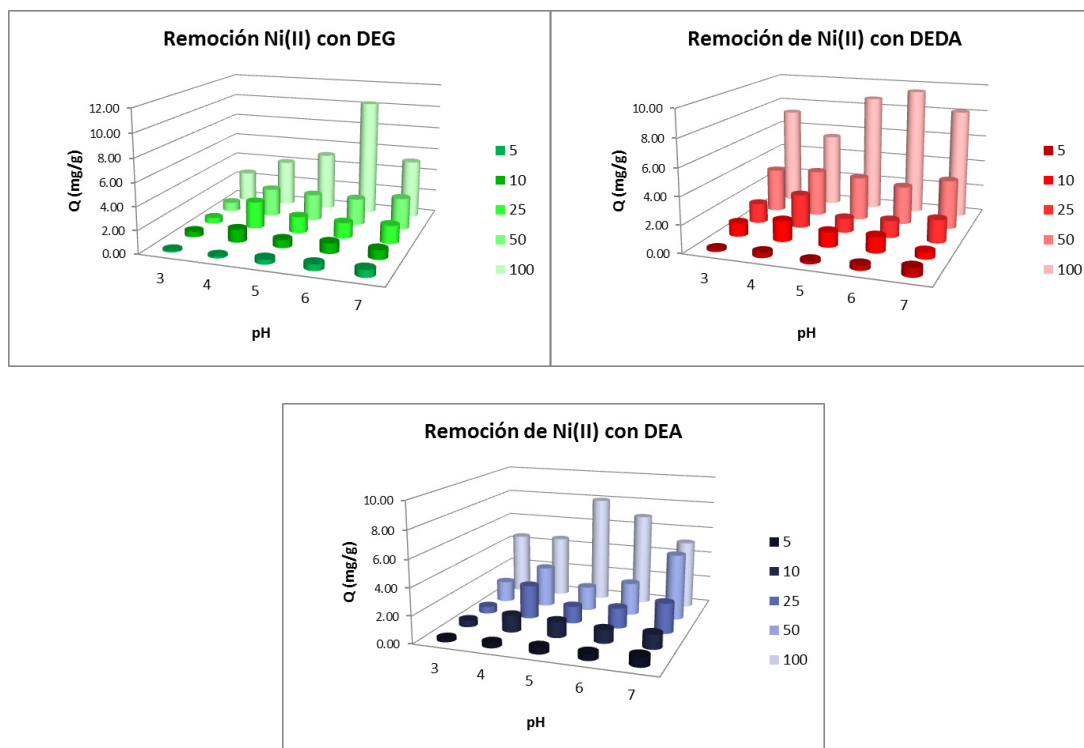


Figura 38. Resultados en la remoción de Ni(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.

Remoción de Plomo(II)

En la Figura 39 se reportan los valores obtenidos en la remoción de Pb(II) para los productos de la degradación de PET.

Los resultados en la remoción son altos en comparación con los obtenidos para Cu(II) y Ni(II). Esto demuestra una gran afinidad de los productos obtenidos con este ion metálico, además más del 90% del Pb(II) se remueve con DEDA en todo el rango de concentraciones estudiadas, muy por encima de los valores obtenidos para DEG y DEA, en donde se tiene una capacidad de remoción máxima de 7.34 y 8.90 mg/g respectivamente, mientras que DEDA de 21.83 mg/g. Este valor de remoción es comparable a los reportados para el mismo rango de concentración en algunos trabajos en

los que modifican el PET injertando diferentes grupos funcionales, en el que retienen entre de 20 a 27 mg/g.

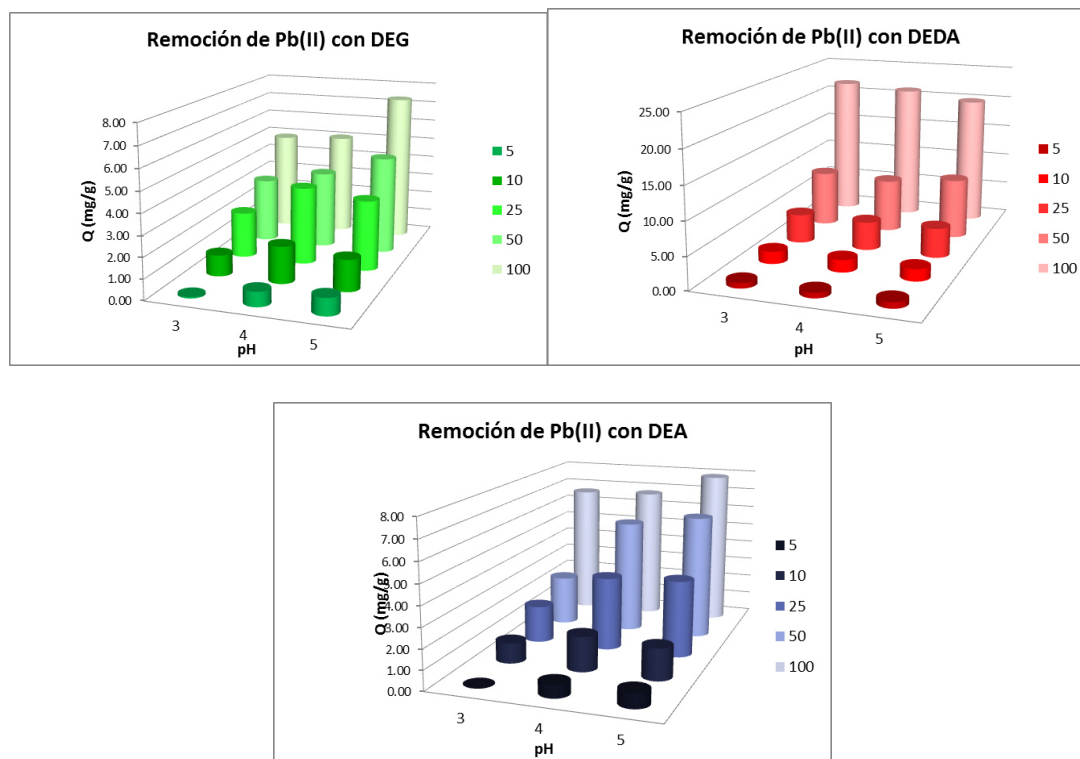


Figura 39. Resultados en la remoción de Pb(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.

Se observa que el cambio en el pH no afecta significativamente los valores de remoción en los productos de degradación que tienen aminas/amidas en su estructura, mientras que el producto degradado con etilenglicol, presenta un incremento en la remoción al aumentar el pH del medio. Esto puede deberse a que el Pb(II) desplaza con mayor facilidad a los protones que se encuentran unidos a las aminas en el medio que con los hidroxilos debido al tamaño y carga, por lo que el cambio significativo en la concentración de protones en la disolución no evita la interacción y que sea removido del medio. Además la interacción formada entre el metal y el grupo funcional es tan alta que un aumento de protones no logra desplazar el equilibrio formado entre ellos^{8,9,38}.

Remoción de Cadmio(II)

En la Figura 40 se reportan los valores obtenidos en la remoción de Cd(II) para los productos de la degradación de PET.

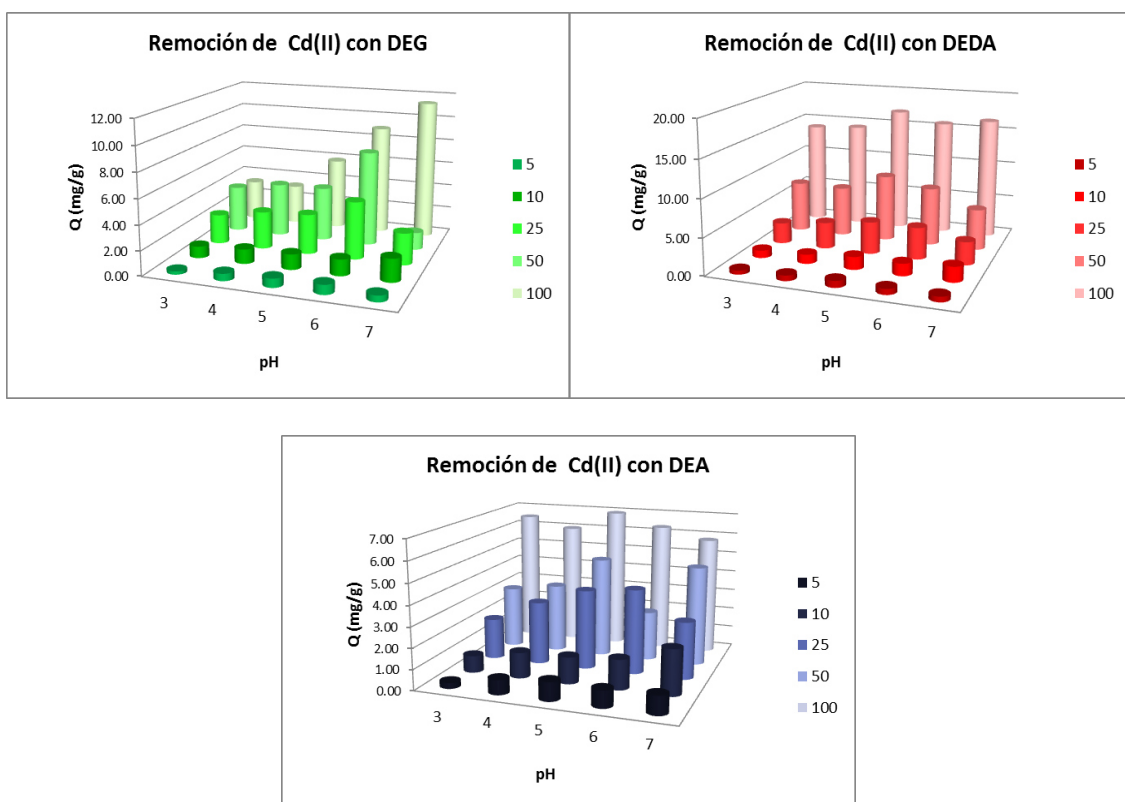


Figura 40. Resultados en la remoción de Cd(II) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.

Al igual que con Pb(II), el Cd(II) presenta valores altos de remoción con los tres productos de degradación, principalmente con DEDA, en donde se obtienen valores cercanos a 15 mg/g, que son superiores a los reportados anteriormente con PET modificado en los que se obtuvieron 6.8 mg/g máximos de remoción.

En la remoción con DEG, se observa que al aumentar el pH, la retención aumenta. El Cd(II) es muy estable en disolución hasta pH cercano a 8, ya que no forma complejos con las especies del medio, por lo que al disminuir notablemente la concentración de protones se permite que interactúe de mejor manera el ion metálico con los hidroxilos del DEG. Para pH por debajo de 5, se observa que no varía la cantidad retenida, esto se puede deber a que en estos valores, se satura rápidamente el material e impide que al aumentar la concentración se siga reteniendo el metal. La degradación con DEDA y DEA presenta mejores retenciones en todas las concentraciones estudiadas a pH 5, valor en el que se favorece la interacción del ion metálico con las aminas presentes, debido a que la concentración de protones en el medio no es tan alta como a pH menores y permite la interacción con el metal, al encontrarse más disponibles los grupos funcionales del PET degradado.

Remoción de Cromo(III)

En las gráficas de la Figura 41 se muestran los resultados de capacidad de remoción para Cr(III).

La remoción de Cr(III) no se lleva a cabo con los productos de degradación que contienen grupos –OH de manera favorecida, ya que no presenta una tendencia clara al variar el pH ni al aumentar la concentración en el medio, ya que retiene cromo por debajo de 1 mg/g, lo que indica que no es recomendable utilizar estos materiales para la retención de cromo(III) a bajas concentraciones, ya que se necesitaría una cantidad de material muy grande para la remoción de este metal.

Con DEDA se obtienen retenciones por debajo de 6 mg/g a pH entre 3 y 4 sin aumento al incrementar la concentración, lo que indica que el producto de la degradación se satura rápidamente bajo estas condiciones, impidiendo que más metal pueda retenerse. Al aumentar el pH a 5 y 6, se incrementa la retención hasta 8 mg/g. La disminución en la protonación de las aminas a estos valores de pH, permiten que la interacción mejore levemente, logrando retener algo de este ion metálico, debido a que un mayor número de grupos funcionales se encuentra disponible, como fue reportado por Rivas⁴⁵ donde concluye que para la retención de cromo se requieren tres cadenas con grupos funcionales terminales para satisfacer la carga trivalente del metal.

De los cationes estudiados hasta el momento, se deduce que el Cr(III) no es retenido de manera importante en comparación con los cationes divalentes. El orden de capacidad de retención que se obtuvo es: Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Ni(II)>Cr(III). Este orden de afinidad ha sido reportado por previamente⁴⁴, en donde atribuyen primeramente a la capacidad de coordinación de estos metales, como se presentó en la sección de efecto del tiempo, donde se discutieron efectos como tamaño iónico, la serie de Irving-Williams y la valencia del ion metálico. Algunos autores determinan que entre mayor sea la carga del ion metálico²⁶, la principal interacción con los grupos funcionales, sería de intercambio iónico, por lo que se considera que los grupos funcionales del PET degradado con los iones metálicos, principalmente interaccionan formando enlaces de coordinación.

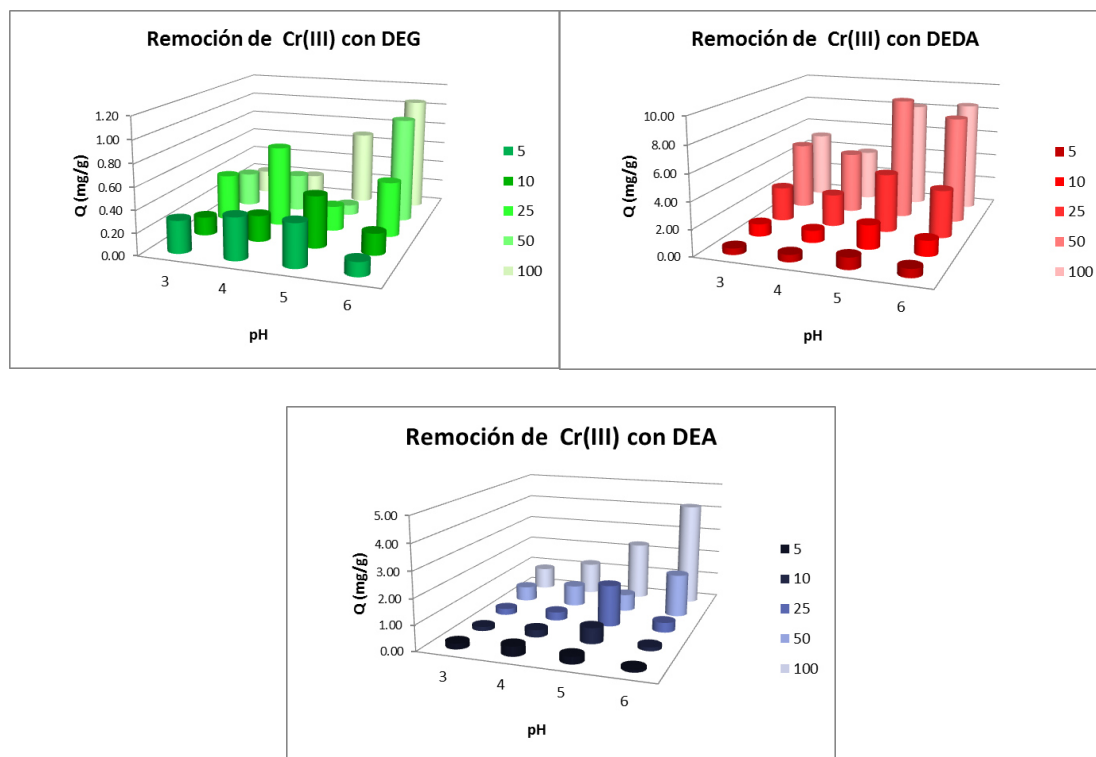


Figura 41. Resultados en la remoción de Cr(III) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.

Remoción de dicromato

Los resultados de la capacidad de remoción de Cr(VI) en su especie de dicromato por los productos de degradación analizados, se resume en la Figura 42, los gráficos de los mismos.

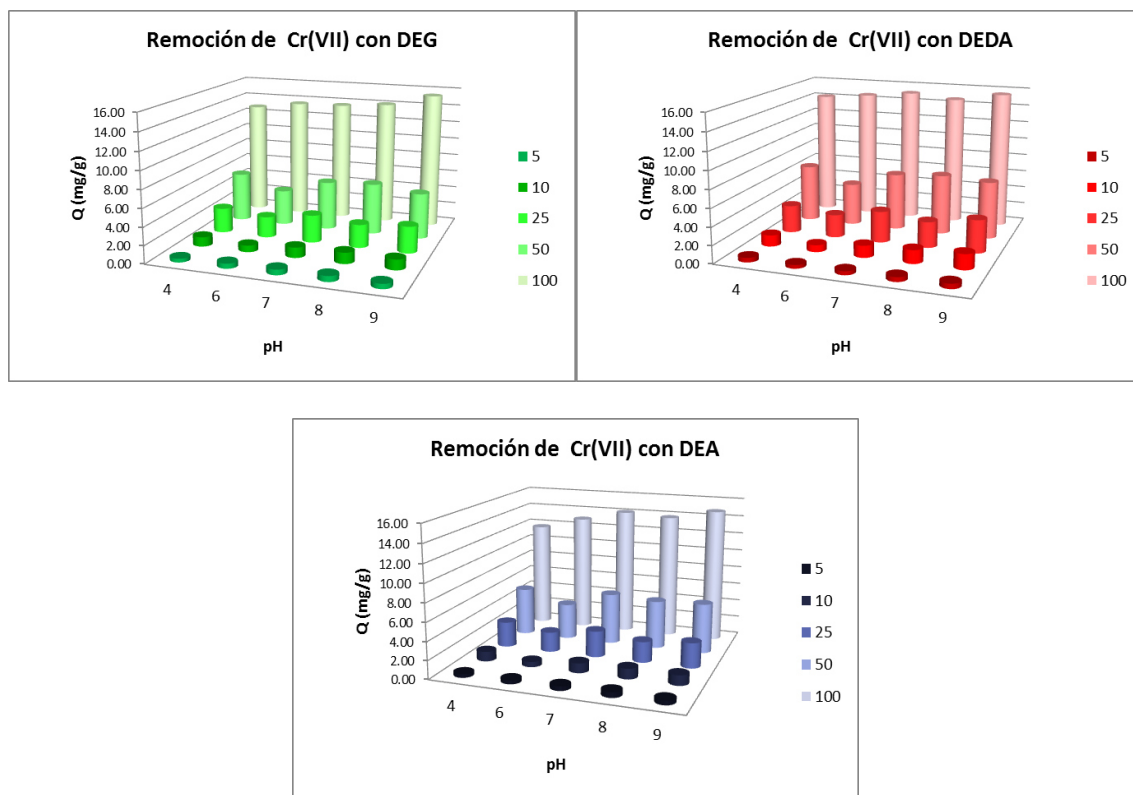


Figura 42. Resultados en la remoción de Cr(VI) con productos de degradación de PET al variar la concentración inicial y el pH.

Para los tres productos de la degradación, se obtienen valores similares para cada pH y de manera relativa se retiene entre el 50 y 55 % de la concentración inicial de ion en la disolución. No se observa ningún cambio importante en la retención al variar las condiciones estudiadas.

Los grupos funcionales en los productos obtenidos, tienen un comportamiento diferente al variar el pH lo que favorece o no la retención de un ion metálico, tal y como se ha visto antes, sin embargo, el dicromato no se ve afectado por esta situación a pesar de ser analizado desde pH ácido (4), hasta básico (9), lo que indica que no está interactuando por coordinación o intercambio iónico como se esperaba, comparado con algunos reportes en

los que se favorece la remoción del Cr(VI) a pH bajos, ya que los grupos funcionales, se encuentran parcialmente protonados y pueden atraer la carga negativa del anión en cuestión³¹. Se especula que el dicromato en forma de sal se está depositando o encapsulando entre las moléculas de PET degradado, al no presentar afectación en la variación del pH y estabilidad de los grupos funcionales.

4.2.3 Efecto de la temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura se seleccionó el Pb(II), debido a lo que para los tres productos de degradación presenta un mayor valor de remoción.

En la Figura 43, se observa que para los tres valores de temperatura estudiados 25, 35 y 45 °C y a diferentes valores de concentración inicial, se obtienen resultados de remoción ligeramente mayores para la temperatura más baja. Esto puede deberse que al aumentar la temperatura, la dinámica de las cadenas y los iones metálicos aumenta en la disolución, por lo que pueden liberarse los iones metálicos que había entre las moléculas.

Para la determinación de los parámetros termodinámicos, se realizó primeramente el gráfico T vs q y se presenta en la Figura 44 y los valores derivados los cálculos de las ecuaciones 3-5 se resumen en la Tabla 13.

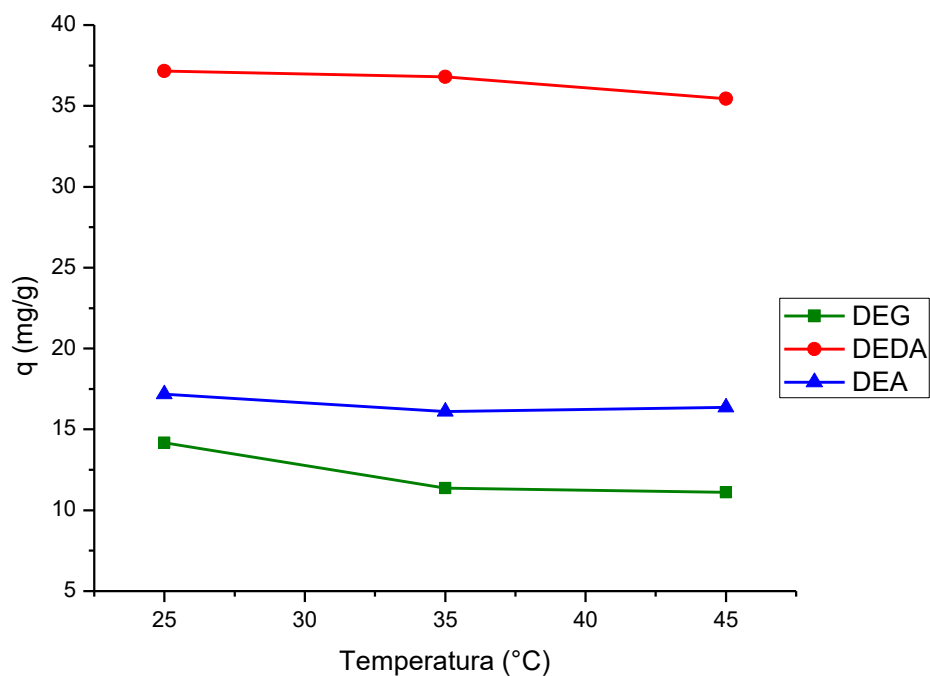


Figura 43. Efecto de la temperatura en remoción de Pb(II) con PET degradado con EG, EDA y EA.

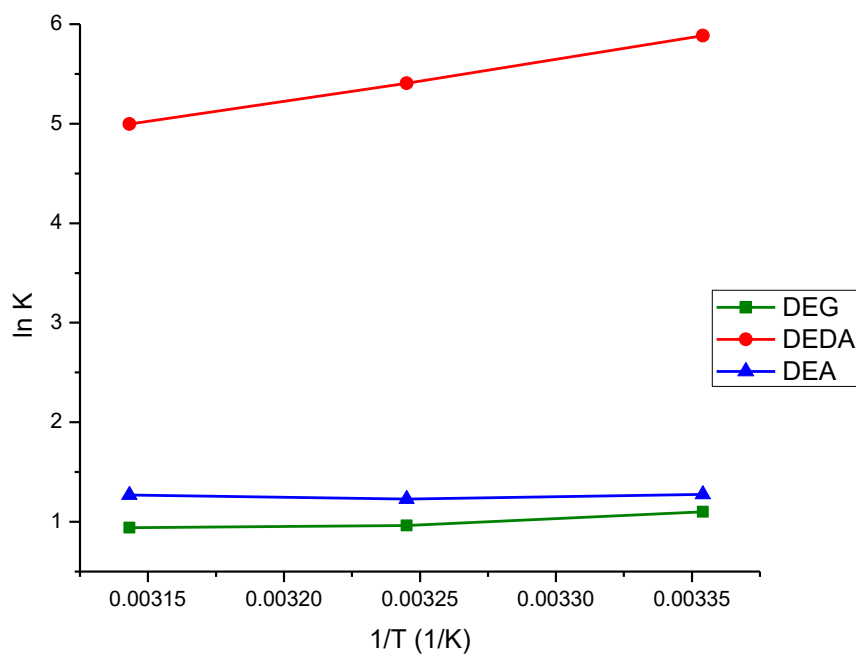


Figura 44. Gráfico de $\ln q$ vs $1/T$ para el efecto de la temperatura en la retención de Pb(II) por PET degradado. (100mg/L, pH 5, 120 min, 140 rpm)

Tabla 13. Parámetros termodinámicos de adsorción de Pb(II) por PET degradado.

Producto de degradación	ΔG°_{ads} (kJ/mol)			ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/Kmol)
	298 K	308 K	318 K		
DEG	-2.72	-2.47	-2.49	-6.23	-11.90
DEDA	-14.58	-13.85	-13.21	-35.03	-68.62
DEA	-3.16	-3.14	-3.35	-0.30	9.48

La disminución en la retención al incrementar la temperatura, se debe a que se está llevando a cabo un proceso exotérmico (valores negativos de ΔH°_{ads}). Valores bajos de ΔS°_{ads} se asocian a procesos de adsorción superficiales entre el ion metálico y los grupos funcionales del PET degradado. El valor negativo de la energía libre, nos indica que se llevan a cabo reacciones espontáneas, debido a la alta afinidad entre el ion y los heteroátomos presentes. Este comportamiento ha sido reportado previamente para retención de iones metálicos utilizando fibras de PET por Monier y Yigitoglu para la retención de Hg(II), Cu(II), Co(II) y Fe(III)^{35,39}. El proceso de adsorción con DEDA presenta parámetros termodinámicos de mayor magnitud, lo que nos indica que se favorece más la retención con éste material que con DEG o EA.

4.2.4 Isotermas de adsorción y capacidad máxima de retención

Se realizaron las isotermas de adsorción para determinar la capacidad máxima de retención para cada ion metálico y determinar el tipo de interacción que existe entre el adsorbente y el adsorbato. Se tomó como ejemplo la retención de Pb(II) y los tres materiales de PET degradado. En la Figura 45 se presenta el gráfico con las isotermas de

adsorción obtenidas para DEG y DEA, en el que se observa que presentan un comportamiento de isoterma tipo II, bajo la clasificación de la IUPAC, caracterizadas por procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Debido a que el adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas.

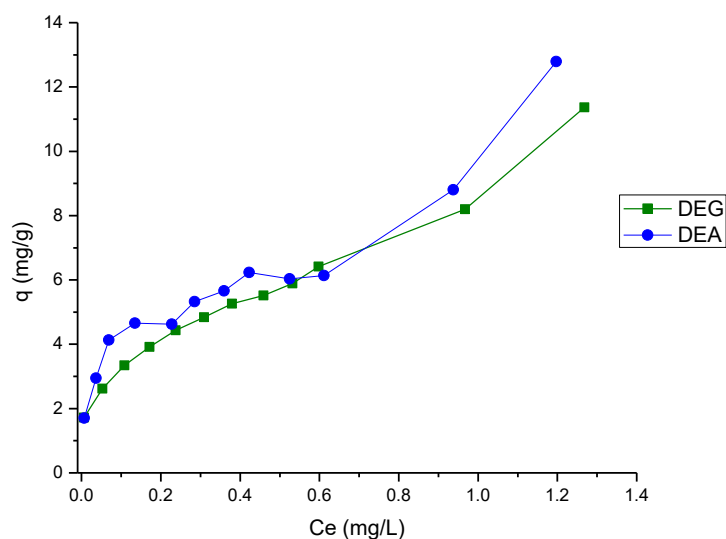


Figura 45. Isotherma de adsorción de Pb(II) con PET degradado con DEG y DEA (25°C, 120 min, 140 rpm).

En la Figura 46, se presenta la gráfica de la isoterma de adsorción de Pb(II) con DEDA, en la que se observa que corresponde a una isoterma tipo I, en la cual el adsorbato cubre al adsorbente en la superficie formando una monocapa y entonces el proceso se detiene. Los datos experimentales, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, observando una alta correlación para ambos modelos (>0.99). La isoterma obtenida es mejor explicada por la isoterma de Langmuir, la que nos permite determinar la capacidad máxima del adsorbente siendo de 526 mg/g de Pb(II). La alta correlación obtenida para el

modelo de Freundlich, nos indica la adsorción en monocapa. En la Tabla 14 se resumen los parámetros obtenidos por el ajuste a los modelos mencionados.

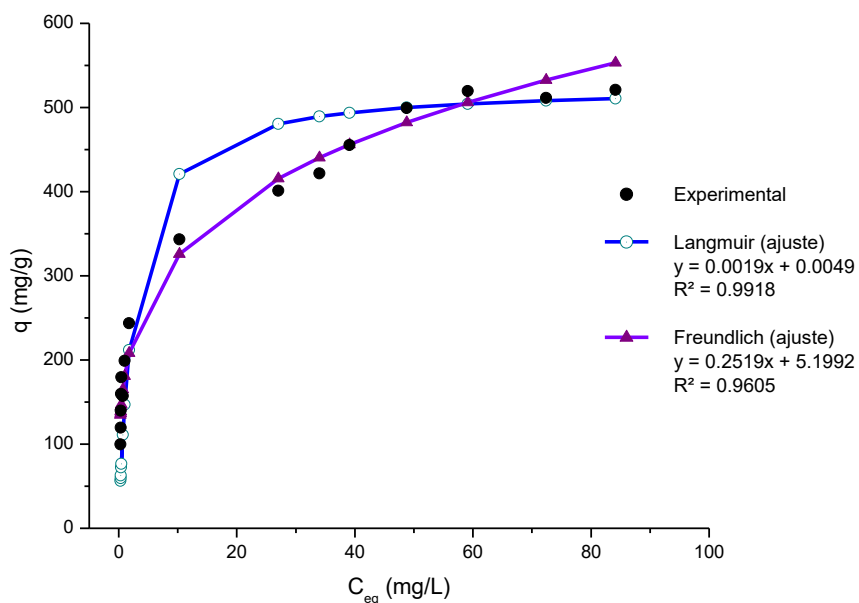


Figura 46. Isoterma de adsorción de Pb(II) con PET degradado(25°C, 120 min, 140 rpm).

Tabla 14. Parámetros obtenidos del ajuste a modelos de adsorción para la remoción de Pb(II) por PET degradado.

Producto de degradación	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	K_L (L/g)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
DEDA	0.39	526.31	0.9918	181.12	3.96	0.9605

Se obtuvieron micrografías por SEM para observar la presencia de Pb(II) en DEDA y se presentan en la Figura 47. Del lado izquierdo se observa que la superficie de DEDA es rugosa e irregular, mientras que del lado derecho se observa como la superficie se encuentra cubierta por una especie de hojuelas, lo cual se atribuye como la presencia del

Pb(II) en el material, tal y como presentó Meng en el 2012 para este mismo metal con fibras de PET modificadas³⁸.

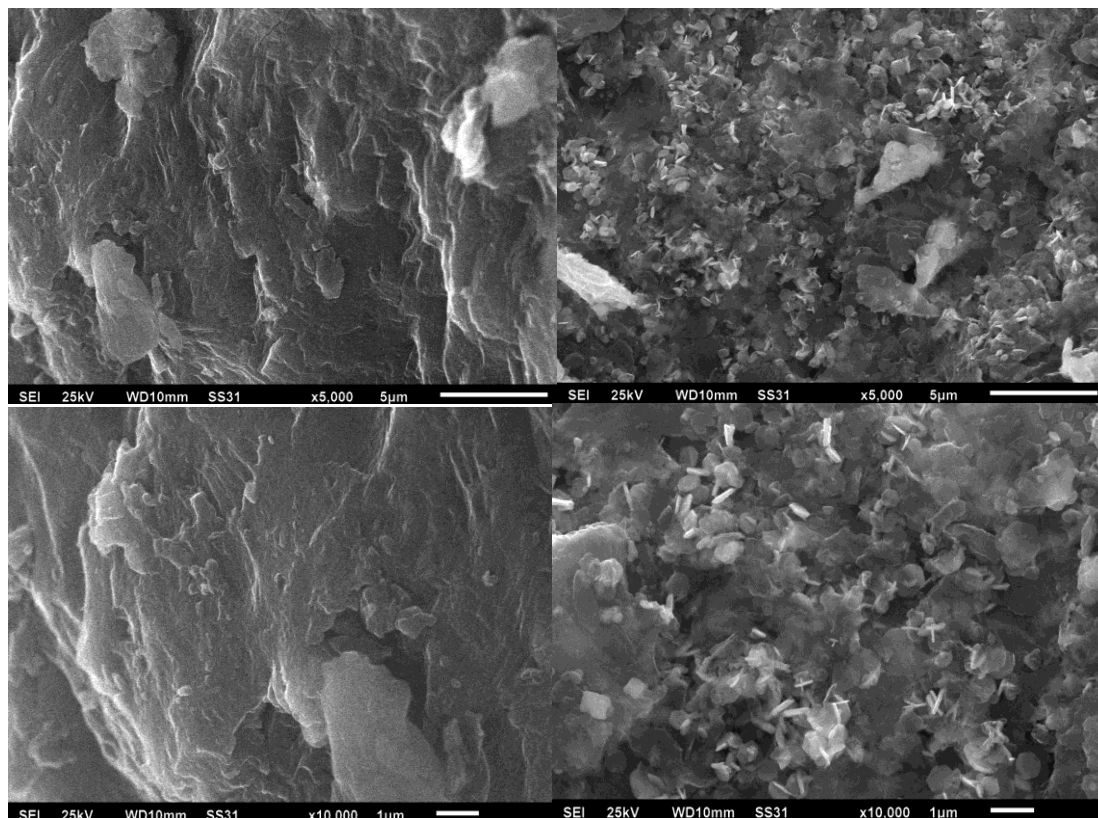


Figura 47. Micrografías SEM para DEDA (izquierda) y DEDA-Pb(II) (derecha)

4.2.5 Remoción en columna

Se determinó la remoción de Pb(II) en columna, debido a que fue el ion mayormente retenido con DEDA, quien para todos los iones metálicos presentó mejores propiedades de retención. Esto se determinó a diferentes flujos y los resultados se presentan en la Tabla 15, en la cual se observa que al aumentar la velocidad de la disolución a través de la columna, la retención es menor debido a que el ion metálico se encuentra menos tiempo en contacto con los grupos funcionales, y el ion no retenido sale rápidamente. Al disminuir

el flujo, la disolución pasa lentamente y se distribuye en la columna, permitiendo una mejor retención del metal, ya que hace un mejor contacto con los grupos funcionales del material. Los resultados en columna, son menores a los obtenidos por la técnica batch, debido a que el metal y los grupos funcionales se encuentran en contacto menor tiempo, además sin agitación que favorezca el encuentro entre ellos, tal y como han reportado en otras investigaciones⁴⁶. La principal desventaja de la técnica batch, es que requiere de un proceso de separación o filtración entre el producto y la disolución libre de metales, lo que aumenta el costo en el uso de la técnica, pero se asegura que la concentración del ion contaminante se elimina en mayor proporción que en columna²⁶.

Tabla 15. Remoción de Pb(II) con DEDA al variar el flujo en el método en columna.

Flujo (mL/min)	Remoción (%)
1	79.23
2	65.67
3	63.12
5	50.94

4.2.6 Caracterización de productos de degradación con iones metálicos

Se caracterizaron los productos de la degradación de PET después del contacto con la disolución de Pb(II), para analizar los cambios estructurales y térmicos que ocasiona la presencia del ion metálico en su estructura y así tener indicios sobre el tipo de interacción que existe entre ellos, ya que fue el que se removió en mayor cantidad que los otros iones metálicos.

Primeramente se obtuvieron los espectros de FTIR, los cuales se muestran en las Figuras 48 a 50 para DEG, DEDA y DEA respectivamente. El espectro negro corresponde al

producto de la degradación, mientras que la línea en color al que se encuentra con Pb(II) en su estructura.

En el espectro de DEG-Pb, que se presenta en la Figura 48 se destaca principalmente la desaparición de la señal de 3435 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión O-H. Además se aprecia un desdoblamiento en la señal de 1271 cm^{-1} , que es asignada a la tensión ocasionada por el enlace C-O. Estos cambios en las señales indican que el Pb(II) pudiera estar interactuando con el O del grupo terminal -OH , provocando que la señal en el espectro desaparezca y la del enlace C-OH se vea modificada.

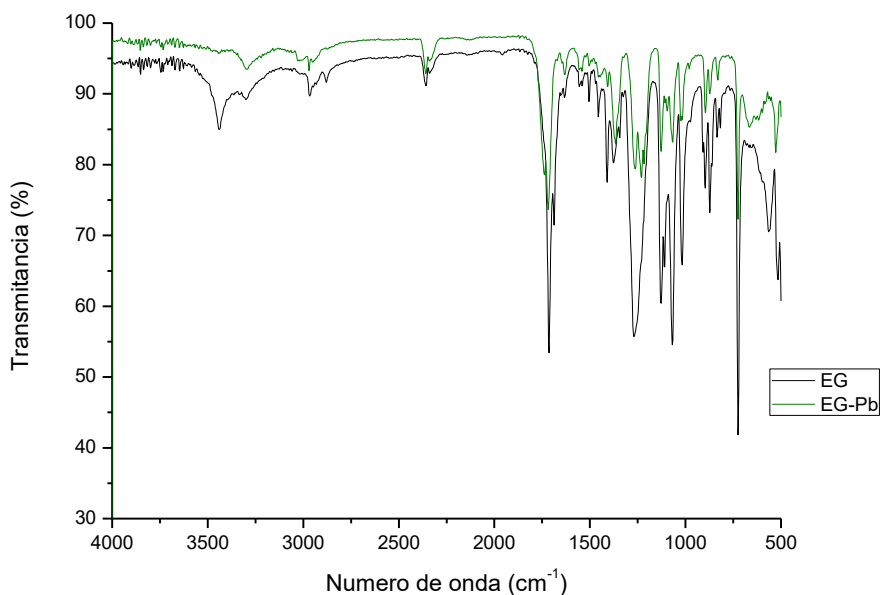


Figura 48. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EG antes y después del contacto con Pb(II).

En el espectro después del contacto con plomo de la

Figura 49 para DEDA, se observa un desplazamiento en la banda de tensión N-H de 3285 a 3301 cm^{-1} . De manera general se observa una disminución en la intensidad. Un desplazamiento en la misma magnitud y señales se aprecia en el espectro de DEA (Figura

50) en donde se desplaza de 3279 a 3317 cm^{-1} , mientras que la señal de 3262 cm^{-1} presenta una disminución en su intensidad, que corresponde a tensión O-H y un desplazamiento a 3267 cm^{-1} . En el espectro de DEDA se muestra una señal a 1760 cm^{-1} , la cual no se presentó en el espectro del material antes del contacto. Ambos materiales presentan también, un desplazamiento en la señal de 1271 a 1265 cm^{-1} para DEDA y 1267 cm^{-1} para DEA. Esto coincide con lo reportado por Yusoff en 2014 donde evidencia que para la interacción con Pb(II) reporta que las señales de los grupos funcionales N-H se desplazan a energías menores, mientras que los O-H lo hacen a mayores⁴⁷.

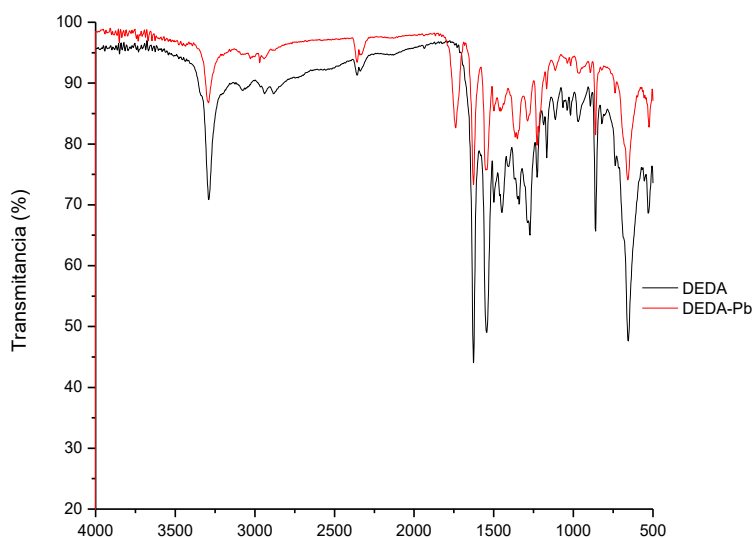


Figura 49. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EDA antes y después del contacto con Pb(II).

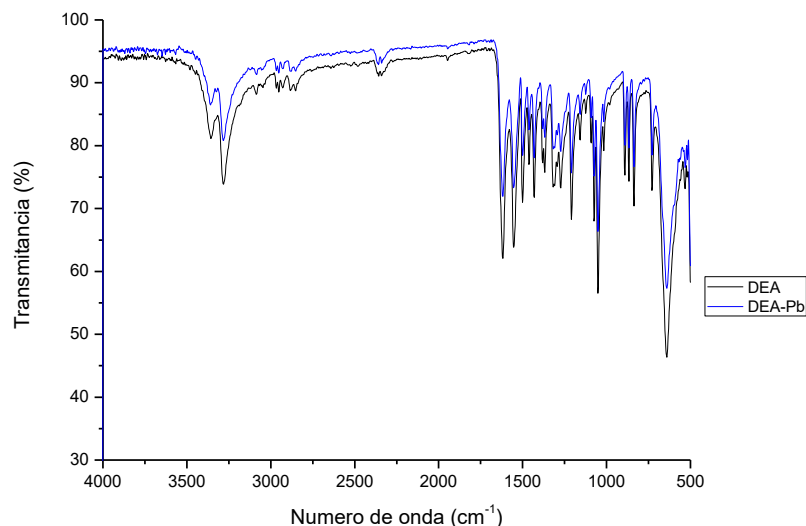


Figura 50. Espectro FTIR para los productos de la degradación con EA antes y después del contacto con Pb(II).

Mediante análisis térmico se establecen algunas diferencias importantes entre el producto de la degradación en presencia y ausencia de Pb(II) que se observan en los termogramas presentados en la Figura 51. En el producto degradado con etilenglicol, la absorción endotérmica que se encuentra aproximadamente a 106 °C se encuentra disminuida en intensidad, lo que indica una disminución en la cristalinidad y un aumento en el empaquetamiento de las moléculas, por lo que la energía requerida para fundir el material es menor. Casos similares se presentan para los otros dos productos de degradación en donde las dos señales presentes disminuyen el área de absorción térmica, sin embargo, presentan menores temperaturas de las transiciones presentes. El empaquetamiento molecular, que provoca una disminución en la entalpía de fusión de los materiales se debe a interacciones intermoleculares.

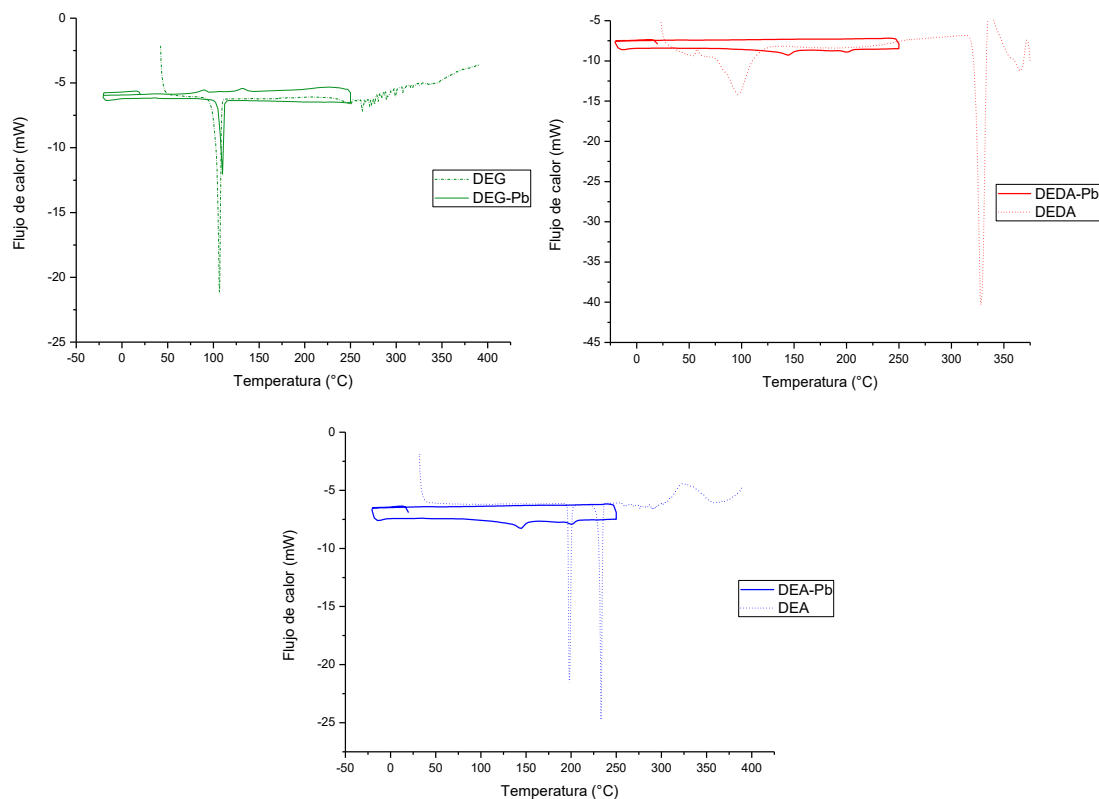


Figura 51. Termogramas de DSC del producto de degradación de PET con EG, EDA y EA antes y después del contacto con Pb(II).

Por medio de TGA, en la Figura 52 se puede evidenciar que la presencia de Pb(II) en DEDA, modifica sustancialmente su estabilidad térmica, en donde pierde cerca del 10% de su masa hasta 350 °C, mientras que sin el metal pierde el 40%. Esto es debido a que el metal puede unirse a una molécula mediante enlaces de coordinación o unir varias de ellas, aumentando las fuerzas intermoleculares que evita reacciones de descomposición del material, como reportó Rivas en el 2010⁴⁸. El DEDA tiene aminas primarias terminales y pueden ser los sitios con los que esté interactuando el ion metálico. El DEA, como se ha podido demostrar, tiende a la formación de las amidas con grupos hidroxilo terminales, los cuales también se encuentran en el DEG. Estos dos productos no presentan una mejora

significativa en la estabilidad térmica, lo que sugiere que esta interacción se debilita más fácil que la ocasionada con la amina primaria de la DEDA.

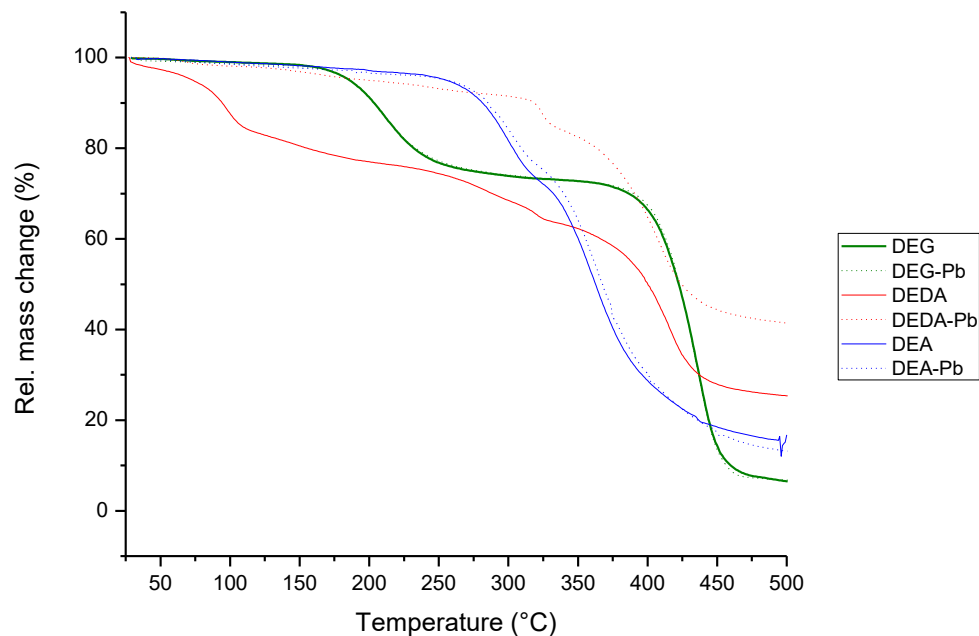


Figura 52. Termogramas de descomposición de los productos de degradación de PET antes y después del contacto con Pb(II).

4.3 Remoción de metales pesados en agua residual

A continuación se discuten los resultados de la capacidad de retención de los iones metálicos de estudio presentes en agua residual proveniente de una empresa del giro metal-mecánica, la cual fue proporcionada por el Departamento de Servicios Profesionales en la Facultad de Ciencias Químicas, en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Se utilizó PET de desecho de botellas colectadas de contenedores de basura y fue degradado bajo las condiciones que mayor rendimiento arrojó el diseño de experimentos, siendo 6 horas, 1:9 PET:EDA y acetato de zinc como catalizador. Se realizó la comparación con PET sin degradar, finamente molido, utilizando partículas de 60 a 120 μm .

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para el método batch y columna para PET y DEDA, en la cual se observa que el PET sin degradar no presenta propiedades de retención de los iones metálicos. Al ser degradado, se potencia su capacidad para remover casi de manera completa (>99 %) el Pb(II) y el Cd(II) presente en la muestra, tal y como se había demostrado en los experimentos blanco, que posee una gran capacidad para la remoción de éstos metales. El Cu(II) y el Ni(II) son retenidos aproximadamente un 46% por batch, mientras que el cromo se determinó de manera total, removiendo un 19.5%. La disminución en el porcentaje de retención por la técnica batch para éstos metales, se debe a la competencia generada por los sitios activos del material, siendo ocupados primeramente por plomo y cadmio, posteriormente con cobre y níquel y al final por cromo. En los experimentos del tiempo de equilibrio, se observó que el cromo era el que más se tardaba en llegar a esta condición, lo que se refleja en la disminución de la cantidad de sitios activos para que sea removido. Para la remoción por columna, se utilizó un flujo de 1 mL/min, siguiendo un orden similar en la retención, con una disminución en la retención obtenida por efecto del flujo continuo que evita se alcance el equilibrio para los metales menos afines.

Tabla 16. Remoción de iones metálicos en agua residual de industria metal-mecánica por PET y DEDA en método batch y columna,

Ion metálico	C_i (mg/L)	% Remoción PET (C_f mg/L) Batch	% Remoción DEDA_d (C_f mg/L) Batch	% Remoción DEDA_d (C_f mg/L) Columna
Plomo	0.20	~ 0 (0.02)	>99 (<LD)	>99 (<LD)
Cadmio	0.20	~ 0 (0.02)	>99 (<LD)	>99 (<LD)
Cobre	4.75	~ 0 (4.76)	45.8 (2.57)	33.9 (3.14)
Cromo Total	290.05	~ 0 (283.60)	19.5 (233.60)	13.98 (249.5)
Níquel	31.52	~ 0 (31.32)	46.0 (16.91)	37.3 (19.77)

5. CONCLUSIONES

La caracterización espectroscópica, térmica y de cromatografía de permeación en gel permitió determinar que la degradación de PET se llevó a cabo al 100%, con los tres agentes nucleofílicos estudiados. Con el diseño de experimentos se determinó que los productos con mejor rendimiento se obtuvieron a seis horas, utilizando $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ como catalizador, relación 6:1 AN:PET para EG y EA y 9:1 con EDA y que el acetato de zinc provoca una disminución en el tiempo de degradación por aminólisis.

La afinidad entre los productos de degradación y los iones metálicos se obtuvo en el siguiente orden: $\text{EDA} > \text{EA} > \text{EG}$. La retención de los iones metálicos varía al cambiar el pH, dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales presentes en los productos de degradación. El orden en la retención resultó: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$ con EDA, lo cual sugiere que la interacción es por formación de complejos por efecto de la carga, radio iónico y energía de estabilización.

La retención de $\text{Pb}(\text{II})$ es la más eficiente y selectiva en los tres productos analizados. La presencia de $\text{Pb}(\text{II})$ en los productos de degradación después de la remoción se comprobó mediante la caracterización por IR, DSC y TGA. El producto con mayor cambio en la estructura y propiedades térmicas, se obtuvo con EDA lo que indica la existencia de una interacción más fuerte entre el $\text{Pb}(\text{II})$ y los grupos funcionales presentes, sugiriendo formación de complejos.

6. REFERENCIAS

- ¹ URIBE, M. Los **polímeros**. *Instituto Politécnico Nacional*. 2007, 4ta Edición. ISBN: 970-36-0382-3
- ² AWAJA, F., PAVEL, D. **Recycling of PET**. *European Polymer Journal*. 2005, vol.41, 1453–1477 ISSN: 0014-3057
- ³ NISHIDE, H, DEGUCHI, J, TSUCHIDA, E. **Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ions as a template**. *Chemistry letters*. 1976, vol. 5, no.2, 169-174. ISSN: 1384-0715
- ⁴ MATURANA, H, PERIC, I, PODEY, S, RIVAS, B. **Poly(N-vinylpyrrolidone) as a metal ion liquid-liquid extractant**. *Polymer bulletin*. 2000, vol. 45, 425-429. ISSN: 1436-2449
- ⁵ MARTINS, M, GRASSI, D, FERNÁNDEZ, A, D'ACCORSO, N. **Cooper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer**. *Environmental chemistry letters*. 2009, vol. 7, 271-275. ISSN: 1610-3661
- ⁶ RIVAS, B. **Polímeros adsorbentes de iones metálicos con impacto en el ambiente**. *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Ed. CYDET. 2004. 133-148. ISBN: 84-96023-20-6
- ⁷ RIVAS, B. **Polímeros funcionales con capacidad para retener iones metálicos con impacto en el medio ambiente**. *Ciencia ahora*. 2007, vol. 10, 70-79. ISSN: 0718-8293
- ⁸ YIGITOG, M., ERSO Z, M., COSKUN, R., SANLI, O., UNAL, H. **Adsorption of Copper(II), Cobalt(II), and Iron(III) ions from Aqueous Solutions on Poly(ethylene terephthalate) Fibers**. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, vol.68, 1935–1939. ISSN: 1097-4628
- ⁹ COSKUN, R., YIGITOG, M., SACAK, M., **Adsorption Behavior of Copper(II) Ion from Aqueous Solution on Methacrylic Acid-Grafted Poly(ethylene terephthalate) Fibers**. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, vol.75, 766–772. ISSN: 1097-4628
- ¹⁰ PANAHI, H., ABDOUSS, M., GHIABI, F., MONIRI, E., SHOUSHARI, A. **Modification and Characterization of Poly (ethyleneterephthalate)-Grafted-Acrylic Acid/Acryl Amide Fiber for Removal of Lead from Human Plasma and Environmental Samples**. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, vol. 124, 5236–5246. ISSN: 1097-4628
- ¹¹ CALDICOTT, R. J. **The basics of stretch blow molding PET containers**. *Plastical Engineering*. 1999, 35:35–8.
- ¹² RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A. **Polyethylene terephthalate-chemistry, thermodynamics and transport properties**. *Chemical Engineering Science*. 1986, vol.41, 2197–214. ISSN: 0009-2509
- ¹³ Asociación Mexicana de la Industria del Plástico, **ANIPAC en medios**. Página web <http://www.anipac.com/medios.php>, consultada en marzo de 2015.

-
- ¹⁴ Secretaría de Economía. **Oportunidades de negocio para proveedores de plástico en México.** Disponible en: www.promexico.gob.mx/proveedores/oportunidades-de-negocio-para-proveedores-de-plastico-en-mexico.html Consultado 17 de Abril de 2013.
- ¹⁵ YOSHIOKA, T., SATO, T., OKUWAKI, A. **Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling.** *Journal of Applied Polymer Science*. 1994, vol. 52, 1353-1355. ISSN: 1097-4628.
- ¹⁶ YOSHIOKA, T., OKAYAMA, M., OKUWAKI, A. **Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998, vol. 37, 336-340. ISSN: 1520-5045.
- ¹⁷ SHUKLA, S. R., KULKARNI, K. S. **Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) Waste.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, v. 85, 1765-1770. ISSN: 1097-4628.
- ¹⁸ LÓPEZ-FONSECA, R., DUQUE-INGUNZA, I., DE RIVAS, B., ARNAIZ, S., GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I. **Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts.** *Polymer degradation and stability*. 2010, v.95 1022-1028. ISSN: 0141-3910
- ¹⁹ ABDELAAL, M., SOBAHI, T., MAKKI, M. **Chemical transformation of pet waste through glycolysis.** *Construction and Building Materials*. 2011, v.25, 3267–3271. ISSN:0950-0618
- ²⁰ JAIN, A., SONI, R. K. **Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethylene terephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst.** *Journal of Polymer Research*. 2007, v.14, 475-481. ISSN: 1572-8935
- ²¹ SHAMSI, R., ABDOUSS, M., SADEGHIA, M., TAROMIA, F. **Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties.** *Polymer International*. 2009, v.58, 22-30. ISSN: 1097-0126
- ²² SONI, R., SINGH, S., DUTT, K. **Studies on Synthesis and Characterization of N-Alkyl Terephthalamides Using Different Amines from Polyethylene Terephthalate Waste.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, vol. 115, 3074-3080. ISSN: 1097-4628.
- ²³ MITTAL, A., SONI, R. K., DUTT, K., SINGH, S. **Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis.** *Journal of Hazardous Materials*. 2010, v.178, 390-396. ISSN: 0304-3894
- ²⁴ TAWFIK, M., ESKANDER, S. **Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products.** *Polymer Degradation and Stability*. 2010, v.95, 187-194. ISSN: 0141-3910

-
- ²⁵ HOANG, C., DANG, Y. **Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω -diamine products.** *Polymer Degradation and Stability*. 2013, v.98, 697-708. ISSN: 0141-3910
- ²⁶ FU, F., WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** *Journal of Environmental Management*. 2011, v.92, 407-418. ISSN: 0301-4797
- ²⁷ WUANA, R., OKIEIMEN, F. **Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation.** *ISRN Ecology*. 2011, ID: 402647. ISSN: 2090-4614
- ²⁸ JIMENEZ, B. **La contaminación ambiental en México.** Editorial Limusa. 925 páginas. 2002
- ²⁹ AYRAULT, S., ROY-BARMAN, M., LE CLOAREC, M. F., PRIADI, C. R., BONTÉ, P., GÖPEL, C. **Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective.** *Chemosphere*. 2012, v.87, 902-910. ISSN: 0045-6535
- ³⁰ GHERASIM, C. V., BOURCEANU, G. **Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: Experimental study and modelling.** *Chemical Engineering Journal*. 2013, v.220, 24-34. ISSN: 1385-8947
- ³¹ HAWLEY, L. DEEB, A. **Treatment technologies for chromium (VI).** *Chromium VI Handbook*. Press LLC. 2004, 273-308. ISSN: 0931-7597
- ³² KARAK, M. **The Adsorption of Cu(II) Ion from Aqueous Solution upon Acrylic Acid Grafted Poly (ethylene terephthalate) Fibers.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, v.87, 1216–1220. ISSN: 1097-4628.
- ³³ YUSUF, M. FARIDUDDIN, Q. HAYAT, S. AHMAD, A. **Nickel: An overview of uptake, essentiality and toxicity in plants.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2011, v.86, 1-7. ISSN: 0007-4861.
- ³⁴ **Metales pesados.** Instituto Nacional de Ecología. Disponible en <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>. [Consultado en Octubre de 2012]
- ³⁵ YIGITOGU, M., ERSOZ, M. COSKUN, R. OYA, S. UNAL, H. I. **Adsorption of Copper (II), Cobalt (II), and Iron (III) Ions from Aqueous Solutions on Poly (ethylene terephthalate) Fibers.** *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, v.68, 1935-1939. ISSN: 1097-4628.

- ³⁶ COSKUN, R., YIGITOGLU, M., SACAK, M. **Adsorption Behavior of Copper (II) Ion from Aqueous Solution on Methacrylic Acid-Grafted Poly (ethylene terephthalate) Fibers.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, v.75, 766-772. ISSN: 1097-4628
- ³⁷ COSKUN, R. SOYKAN, C. SACAK, M. **Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber.** *Reactive and Functional Polymers*. 2006, v.66, 599-608. ISSN: 1381-5148
- ³⁸ MENG, Y., WANG, J. XU, L., LI, A. **Fast removal of Pb²⁺ from water using new chelating fiber modified with acylamino and amino groups.** *Chinese Chemical Letters*. 2012, v.23, 496-499. ISSN: 1001-8417
- ³⁹ MONIER, M., ABDEL-LATIF, D.A. **Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions.** *Journal of Hazardous Materials*. 2013, v.250-251, 122-130. ISSN: 0304-3894
- ⁴⁰ MAURER, J., EUSTACE, D., RATCLIFFE. **Thermal characterization of poly(acrylic acid).** *Macromolecules*. 1987, vol.20, no.1, p.196-202. ISSN: 0024-9297
- ⁴¹ LOW, H. Y., ISHIDA, H. **Mechanistic study on the thermal decomposition of polybenzoxazines: Effects of aliphatic amines.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1998, v.36, 1935–1946. ISSN: 1099-0488.
- ⁴² DOMAE, M. FUJIWARA, K. **Thermal Decomposition of 3-Methoxypropylamine as an Alternative Amine in PWR Secondary Systems.** *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2009, v.46, 210-215. ISSN: 1881-1248
- ⁴³ MORE, A., KUTE, R., MHASKE, S. **Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC.** *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2014, v.23, 56-67. ISSN: 1026-1265
- ⁴⁴ Ringbom. **Formación de complejos en química analítica**, Ed: Alhambra, 1979.
- ⁴⁵ RIVAS, B., POOLEY, A., MAUREIRA, A. **Removal of metal ions by water-soluble polymacromonomers in conjunction with ultrafiltration membrane.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, v. 92, 2955-2960. ISSN: 1097-4628.
- ⁴⁶ RIVAS, B., POOLEY, A., LEITON, L., MUÑOZ, C. **Heavy metal ions removal through poly(acrylamide-co-methacrylic acid) resin.** *Polym.Bull.* 2010, vol.64, p.41-52. ISSN: 1436-2449

⁴⁷ NAJIAH, S., YUSOFF, M., KAMARI, A., PUTRA, W., ISHAK, C., MOHAMED, A., HASHIM, N., ISA, I. **Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Agricultural Wastes: Adsorption and Characterisation Studies.** *Journal of Environmental Protection*. 2014, v.5, 289-300. ISSN: 2152-2219.

⁴⁸ POOLEY, S. A., RIVAS, B., LILLO, F., PIZARRO, G. **Hydrogels from acrylic acid with N,N-dimethylacrylamide: synthesis, characterization, and water absorption properties.** *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2010, v.1, 19-24. ISSN: 0717-9707

ANEXO 1

Resultados de la capacidad de remoción de Cu(II) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción de Cu(II) (mg/g)				
		3	4	5	6	7
DEG	5	0.12	0.41	0.33	0.61	0.67
	10	0.83	1.02	1.10	1.45	1.08
	25	0.57	1.08	1.36	1.14	1.42
	50	1.42	1.66	1.78	2.94	2.87
	100	1.61	3.05	10.57	10.60	9.80
DEDA	5	0.08	0.08	0.17	0.17	0.14
	10	0.57	0.10	0.44	0.83	0.40
	25	0.25	0.28	1.29	0.60	1.08
	50	1.23	1.72	4.32	3.91	3.97
	100	2.27	3.43	16.37	15.91	15.33
DEA	5	0.05	0.19	0.78	0.67	0.92
	10	0.71	0.44	1.33	2.16	1.81
	25	0.16	0.85	2.39	2.28	3.21
	50	1.01	1.10	2.14	4.08	4.34
	100	1.46	2.83	11.55	11.19	10.72

Resultados de la capacidad de remoción de Ni(II) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción de Ni(II) (mg/g)				
		3	4	5	6	7
DEG	5	0.14	0.16	0.43	0.55	0.63
	10	0.49	1.14	0.70	0.91	0.83
	25	0.51	2.38	1.47	1.38	1.59
	50	0.81	2.48	2.35	2.36	2.81
	100	2.70	4.12	5.14	10.32	5.18
DEDA	5	0.17	0.37	0.21	0.35	0.64
	10	1.00	1.53	1.12	1.19	0.51
	25	1.47	2.49	1.06	1.26	1.72
	50	3.25	3.43	3.25	2.86	3.65
	100	7.29	5.50	8.78	9.53	8.15
DEA	5	0.24	0.36	0.49	0.50	0.74
	10	0.49	1.23	1.18	0.99	1.09
	25	0.53	2.51	1.27	1.50	2.24
	50	1.57	3.02	1.80	2.42	4.93
	100	4.59	4.63	8.02	6.93	5.11

Resultados de la capacidad de remoción de Pb(II) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción de Pb(II) (mg/g)		
		3	4	5
DEG	5	0.07	0.71	0.84
	10	1.03	1.81	1.54
	25	2.25	3.80	3.45
	50	3.18	3.81	4.83
	100	4.90	5.06	7.34
DEDA	5	0.83	0.81	0.93
	10	1.87	1.89	1.84
	25	4.47	4.39	4.54
	50	8.51	8.17	9.24
	100	21.83	21.15	19.95
DEA	5	0.10	0.64	0.74
	10	1.02	1.76	1.60
	25	1.86	3.68	3.85
	50	2.50	5.76	6.31
	100	6.68	6.77	7.90

Resultados de la capacidad de remoción de Cd(II) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción (mg/g)				
		3	4	5	6	7
DEG	5	0.26	0.58	0.72	0.77	0.51
	10	0.95	1.18	1.25	1.32	1.87
	25	2.42	3.06	3.25	4.69	2.58
	50	3.78	4.37	4.41	7.76	1.42
	100	3.32	3.26	5.89	9.01	11.39
DEDA	5	0.53	0.73	0.90	0.77	0.71
	10	1.03	1.25	1.74	1.65	2.08
	25	2.85	3.60	4.38	4.32	3.14
	50	6.91	6.77	9.05	7.90	5.57
	100	13.98	14.35	17.02	15.72	16.49
DEA	5	0.28	0.72	0.92	0.84	0.91
	10	0.83	1.25	1.30	1.46	2.23
	25	2.00	3.08	3.88	4.13	2.78
	50	3.04	3.38	4.92	2.42	4.87
	100	6.51	6.00	6.94	6.33	5.80

Resultados de la capacidad de remoción de Cr(III) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción (mg/g)			
		3	4	5	6
DEG	5	0.29	0.38	0.39	0.13
	10	0.17	0.24	0.47	0.20
	25	0.42	0.74	0.23	0.50
	50	0.32	0.34	0.10	0.97
	100	0.22	0.22	0.69	1.06
DEDA	5	0.48	0.54	0.89	0.65
	10	0.96	0.93	1.83	1.18
	25	2.62	2.47	4.47	3.64
	50	5.13	4.74	9.37	8.22
	100	5.12	3.98	8.22	8.53
DEA	5	0.22	0.38	0.28	0.10
	10	0.16	0.29	0.62	0.15
	25	0.25	0.33	1.65	0.39
	50	0.59	0.85	0.68	1.72
	100	0.88	1.28	2.34	4.17

Resultados de la capacidad de remoción de Cr(VI) por los productos de degradación de PET al variar el pH y la concentración inicial.

Producto de degradación	C _i (mg/L)/ pH	Capacidad de remoción (mg/g)				
		3	4	5	6	7
DEG	5	0.42	0.56	0.60	0.63	0.55
	10	1.07	0.75	1.16	1.25	1.16
	25	2.82	2.37	3.12	2.63	3.03
	50	5.57	4.02	5.53	5.81	5.20
	100	12.91	13.60	13.71	14.11	15.43
DEDA	5	0.51	0.41	0.43	0.51	0.56
	10	1.28	0.78	1.36	1.52	1.75
	25	3.13	2.60	3.55	2.94	3.75
	50	6.50	4.80	6.46	6.81	6.51
	100	14.19	14.65	15.18	14.71	15.57
DEA	5	0.41	0.42	0.48	0.60	0.49
	10	1.07	0.57	1.06	1.14	1.12
	25	2.80	2.20	2.90	2.31	2.78
	50	5.29	3.95	5.64	5.33	5.52
	100	11.79	13.04	14.16	13.85	14.85

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Mayra Alicia Hernández López

Candidato para el Grado de
Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: Remoción de iones metálicos en sistemas acuosos utilizando productos de degradación de PET reciclado

Campo de estudio: Química ambiental, síntesis orgánica, polímeros.

Biografía:

Datos personales:

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 25 de febrero de 1987, hija de Jorge Hernández Ramos y Mayra López de León.

Educación:

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2008. Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental en 2012.

Experiencia profesional:

Auxiliar de laboratorio de Química analítica, UANL, Diciembre 2005-Diciembre 2007

Practicante de químico analista ambiental en Symrise S. de R.L, Diciembre 2007– Junio 2008.

Auxiliar de logística y calidad, Ampex Chemicals S.A. de C.V, Mayo 2009 - Agosto 2009.

Auxiliar en el Laboratorio de Química Industrial en la FCQ, UANL de Agosto 2011-Septiembre 2013 y actualmente desde Enero de 2015